

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48, 7/02, 7/025, 7/027	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/38126 (43) Date de publication internationale: 5 décembre 1996 (05.12.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00718 (22) Date de dépôt international: 10 mai 1996 (10.05.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/06537 1er juin 1995 (01.06.95) FR 95/09107 26 juillet 1995 (26.07.95) FR (71) Déposant: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs: ROULIER, Véronique; 3, rue d'Aboukir, F-75002 Paris (FR). DAUBIGE, Thérèse; 288, rue Eugène-Penancier, F-77480 Bray-sur-Seine (FR). (74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, PL, RU. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: COSMETIC COMPOSITION IN THE FORM OF A FLEXIBLE PASTE AND PROCESS FOR ITS PREPARATION (54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE SOUS FORME DE PÂTE SOUPLE ET SON PROCÉDE DE PREPARATION (57) Abstract <p>The present invention concerns an extruded cosmetic composition in the form of a flexible paste comprising in an oily phase at least one compound with a high melting point. The invention also concerns a process for preparing this composition by extrusion.</p> (57) Abrégé <p>La présente demande concerne une composition cosmétique extrudée, se présentant sous forme de pâte souple, comprenant dans une phase grasse au moins un composé ayant une température de fusion élevée. L'invention concerne également un procédé de préparation de ladite composition par extrusion.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Composition cosmétique sous forme de pâte souple et son procédé de préparation

La présente invention a trait à une composition cosmétique se présentant sous forme d'une pâte souple, pouvant être utilisée pour le soin et/ou le maquillage des lèvres et/ou de la peau.

Les compositions cosmétiques pouvant être appliquées sur la peau ou les lèvres comme produit de maquillage ou de soin, telles que les bases pour lèvres ou les rouges à lèvres par exemple, contiennent généralement des corps gras dont des cires, des pigments et/ou charges et, éventuellement, des additifs. Il est connu que plus la quantité de cires présente dans la composition est importante, plus celle-ci a une consistance ferme, ce qui permet son utilisation sous forme de bâton. Or la présentation, en particulier d'un rouge à lèvres, sous forme de bâton présente certains inconvénients: le dessin des contours des lèvres est malaisé et la tenue du bâton à la chaleur n'est pas optimale.

Il est également connu des compositions cosmétiques se présentant sous forme de pâte souple, applicables à l'aide d'un pinceau, par exemple. Ces compositions contiennent peu ou pas de cires, ce qui permet de les prélever et de les appliquer aisément, étant donné qu'une quantité importante de cires conduirait à une composition de viscosité plus élevée qui serait alors inapplicable.

Toutefois, les cires peuvent se révéler des composés intéressants cosmétiquement. En particulier, les cires ayant une température de fusion commençante élevée, c'est-à-dire supérieure à environ 100°C, peuvent apporter certaines propriétés telles que douceur et glissant lors de l'application, ainsi qu'une texture non collante. Elles peuvent également conférer à la composition des qualités de consistance, d'onctuosité et de tenue du film appliqué remarquables. Or, un problème se pose lorsque l'on essaie d'introduire ces cires, ou d'autres composés possédant une température de fusion commençante élevée, dans une composition comprenant par ailleurs d'autres corps gras tels que les cires ou les huiles couramment utilisées en cosmétique. En effet, lorsque l'on chauffe la totalité du mélange à une température à laquelle les cires à fusion élevée fondent, on observe une dénaturation des autres corps gras présents dans la formule, dénaturation qui consiste en une oxydation desdits autres corps gras. Il n'est ainsi pas possible d'obtenir ainsi une composition de bonne qualité.

Afin d'éviter cette dénaturation des autres corps gras, on peut chauffer, dans un premier temps, les cires à fusion élevée à une température à laquelle elles fon-

dent, puis introduire, dans un second temps, à une température moins élevée, les autres corps gras, cires et huiles. Dans ce cas, on assiste toutefois à une cristallisation des cires à fusion élevée lors de l'ajout des autres corps gras, d'où l'obtention d'un mélange non homogène et d'une composition finale présentant
5 une texture granuleuse au toucher et/ou à l'application, incompatible avec une utilisation cosmétique satisfaisante.

Il n'est ainsi donc pas possible d'obtenir, par un procédé de l'art antérieur, une composition cosmétique comprenant une cire à fusion élevée et présentant des qualités cosmétiques correctes.

10

La présente invention a pour but de permettre l'obtention d'une telle composition et propose un procédé permettant l'obtention d'une composition cosmétique, notamment anhydre, de texture homogène et cosmétiquement satisfaisante, tout en contenant des corps gras usuellement utilisés tels que des cires et/ou des
15 huiles, d'une part, et des composés, notamment des cires, ayant une température de fusion commençante élevée, d'autre part.

Un objet de la présente invention est donc une composition extrudée se présentant sous forme de pâte souple, comprenant une phase grasse et au moins un
20 composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de cette composition, dans lequel, dans une première étape, on chauffe le composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C, à une température T1 à laquelle il fond; dans une seconde étape, on ajoute et mélange au
25 moins une première partie des autres corps gras à une température T2 à laquelle ils sont fondus sans être altérés, tout en maintenant un certain malaxage; puis on poursuit le malaxage du mélange pendant au moins une partie de son refroidissement jusqu'à température ambiante; les opérations de mélange
30 et de malaxage étant effectuées dans au moins un mélangeur-extrudeur.

Par 'température de fusion commençante', on entend dans la présente description la température à laquelle le composé commence à fondre.

On peut notamment déterminer cette température par ATD (analyse thermique différentielle) qui permet l'obtention du thermogramme (ou courbe de fusion) du composé, notamment de la cire, considéré. La température de fusion commençante correspond à la température à laquelle on peut observer un changement de pente notable dans le thermogramme. Le point de fusion, quant à lui, représente le point minimum dudit thermogramme.

Dans la suite de la présente description, les termes 'composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C' et 'composé à fusion élevée' seront utilisés de manière équivalente, afin de désigner les composés mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention.

On a constaté que la composition selon l'invention peut comprendre une quantité importante de composés à fusion élevée, notamment de cires à fusion élevée, tout en restant cosmétiquement satisfaisante. Ladite composition présente de plus une texture peu collante, un bon glissant à l'application et une bonne tenue au cours du temps.

La composition selon la présente invention est donc une pâte souple dont on peut mesurer la viscosité, par opposition à la structure solide d'un bâton, ou stick, dont on ne peut pas mesurer la viscosité. Ladite viscosité dynamique à 25°C est généralement comprise entre 3 et 30 Pa.s, mesurée avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile "MS-r4" à la fréquence de 60 Hz.

La composition selon l'invention comprend donc au moins un composé à fusion élevée, dont la température de fusion commençante est au moins égale à environ 100°C, de préférence supérieure à environ 110°C.

Parmi ces composés, on peut citer les cires, les polymères et les matières plastiques, ainsi que leurs mélanges.

Parmi les cires, dont la température de fusion est généralement inférieure à 150°C, on peut citer certaines cires de polyéthylène, telles que la cire 'Polywax 2000T-6' de Petrolite (température de fusion commençante : 125°C), la cire 'PED 191' de Hoechst (120°C) et la cire 'Epolene N-14' de Eastman Kodak (106°C), seule ou en mélange.

Ces cires à fusion élevée peuvent être les seules cires présentes dans la composition, les autres corps gras pouvant être des huiles, des gommes et/ou des composés pâteux. Elles peuvent également être associées à d'autres cires dont la température de fusion commençante est, par exemple, de l'ordre de 40-70°C.

- 5 Parmi les polymères et les matières plastiques, dont la température de fusion est généralement supérieure à 150°C, et de préférence inférieure à 300°C, on peut citer les polypropylènes, les polyéthylènes, les PVC, les polymères vinyliques ou acryliques tels que le polystyrène, les polyamides tels que le Nylon, et leurs mélanges. Ces polymères ou matières plastiques peuvent éventuellement se
- 10 présenter sous forme de poudre ou micronisée.

Les composés à fusion élevée peuvent être présents dans la composition selon l'invention à raison de 2-50% en poids, de préférence 10-30%.

- La composition selon l'invention peut donc en outre comprendre les corps gras
- 15 usuellement utilisés en cosmétique, notamment des huiles, gommes et/ou cires de silicone, et/ou des huiles et/ou cires végétales, minérales, animales et/ou synthétiques, éventuellement volatiles. Ces autres corps gras, ainsi que leurs quantités, pourront être choisis sans problème par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à obtenir une composition ayant
- 20 les propriétés/qualités souhaitées. D'une manière générale, le reste de la phase grasse peut représenter 50-98% en poids de la composition, de préférence 70-90% en poids.

- Parmi les cires susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles; la cire de
- 25 Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre; les cires de paraffine, de lignite; les cires microcristallines; la cire de lanoline; la cire de montan; les ozokérites; les cires de polyéthylène; les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; les huiles hydrogénés, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires
- 30 de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyls, alcoxy et/ou esters de polyméthylsiloxane.

Parmi les huiles susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline; le perhydrosqualène; l'huile d'Arara; l'huile d'amande douce, de calo-

- phyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; des alcools tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol. On peut également citer les huiles siliconées telles que les PDMS, éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones. On peut également utiliser des huiles volatiles, telles que la cyclotétradiméthylsiloxane, la cyclopentadiméthylsiloxane, la cyclohexadiméthylsiloxane, le méthylhexyldiméthylsiloxane ou les isoparaffines.
- 10 La composition peut également comprendre une phase pulvérulente, généralement présente à raison de 0-40 % en poids, de préférence 10-25% en poids, et qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.
- Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-30% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 5-20%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium.
- 15 Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0-20% en poids, de préférence à un taux élevé de l'ordre de 5-15% en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.
- 20 Les charges, qui peuvent être présentes à raison de 0-40% en poids, de préférence 10-25%, dans la composition, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le micatitane, la nacre naturelle, le nitrure de bore, les microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple).
- 25 30

La composition peut comprendre en outre tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des filtres solaires, des tensioactifs, des polymères liposolubles comme les polyalkylènes, notamment le polybutène, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras. Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un produit de soin ou de maquillage de la peau, en particulier sous la forme d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un rouge à lèvres ou d'une base de soin pour les lèvres, ou encore d'une crème de soin pour le corps ou le visage.

Afin de préparer la composition selon l'invention, dans une première étape, on peut chauffer le composé à fusion élevée à une température T1 à laquelle il est fondu, tout en maintenant un certain malaxage en continu.

On peut éventuellement ajouter en mélange tout ou partie des autres constituants de la composition, autres que les corps gras, qui peuvent être chauffés sans altération à cette température T1.

Dans une seconde étape, on ajoute et mélange au moins une première partie des corps gras, à une température T2, à laquelle ils sont fondus sans être altérés, tout en maintenant un certain malaxage,

De préférence, T2 est de l'ordre de la température de fusion de ces corps gras, et est inférieure à T1.

On peut également ajouter tout ou partie des constituants autres que les corps gras lors de cette seconde étape.

Cette addition des corps gras et des autres constituants peut être effectué en une ou plusieurs étapes. Ainsi, on peut prévoir une 3ème, voire une 4ème étape, semblables à la seconde étape, dans lesquelles on ajoute à T3, respectivement T4, les corps gras qui ont une température de fusion proche, éventuellement avec les autres constituants tels que charges ou pigments.

Enfin, on poursuit le malaxage du mélange final pendant au moins une partie de son refroidissement jusqu'à température ambiante.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que les opérations de mélange et de malaxage étant effectuées dans au moins un mélangeur-extrudeur.

Les opérations de mélange et de malaxage sont effectuées dans au moins un extrudeur.

En effet, on a constaté que l'utilisation d'au moins un mélangeur-extrudeur permet d'obtenir une pâte de qualité très constante de façon reproductible. De plus,

il est possible, en adaptant la filière de sortie du mélangeur-extrudeur, de conditionner la composition en ligne à la sortie de ladite filière.

Il est préférable d'effectuer également les opérations de chauffage dans un mélangeur-extrudeur.

Il est également possible d'effectuer les opérations de chauffage, de mélange et de malaxage dans plusieurs extrudeurs, qui peuvent être disposés à la suite les uns des autres.

Toutefois, on utilise de préférence un extrudeur bi-vis unique pour effectuer la totalité du procédé.

Les conditions dans lesquelles l'extrusion peut être effectuée sont décrites dans la demande de brevet FR94-00756 dont le contenu est incorporé à la présente demande par référence.

Ce procédé permet d'obtenir une composition se présentant sous forme de pâte souple et homogène, bien qu'elle contienne des composés à fusion élevée, éventuellement en quantité importante. De plus, la composition obtenue après extrusion présente une douceur particulière, et procure une certaine sensation de glissant lorsqu'elle est appliquée sur la peau, tout en évitant l'aspect et la sensation de gras huileux.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1

On prépare une base de soin ayant la composition suivante :

. huile de sésame

35 g

. lanoline	35 g
. cire 'Epolene N-14' de Kodak	15 g
. talc	15 g

- 5 La composition est préparée de la manière suivante : on introduit la cire 'Epolene N-14' dans la première partie d'un extrudeur bi-vis, qui est chauffée de telle manière que la cire fond (environ 130°C). On introduit les autres constituants dans une partie suivante, à une température de l'ordre de 85-90°C.
- La température de sortie est de 30°C, la vitesse des vis de 400 tours/min et le
- 10 temps de séjour d'environ 2 minutes.
- On obtient en sortie une pâte souple de viscosité environ égale à 9 Pa.s, se présentant sous forme d'une seule phase stable et homogène, et pouvant être prélevée à l'aide d'un pinceau pour son application.
- 15 Cette composition permet l'obtention d'un film homogène, facilement applicable et s'étalant facilement et uniformément.
- Cette composition présente un toucher glissant et non collant, et n'est absolument pas de texture granuleuse.

Exemple 2

On prépare un rouge à lèvres ayant la composition suivante :

	. huile de sésame	45 g
	. lanolate d'isopropyle	20 g
5	. cire 'Polywax 2000T-6' de Petrolite	23 g
	. pigments et charges	12 g

La composition est préparée selon l'exemple 1.

- On obtient une pâte souple anhydre, de viscosité de 12 Pa.s, de texture peu collante, présentant un bon glissant à l'application et une bonne tenue dans le temps.

Exemple 3

On prépare une base de soin ayant la composition suivante :

15	. huile de sésame	35 g
	. lanoline	35 g
	. cire 'Epolene N-14' de Kodak	15 g
	. talc	15 g

- 20 La composition est mélangée à 150°C à l'aide d'une turbine de type Moritz et refroidie. On obtient une pâte hétérogène et de texture granuleuse.

REVENDICATIONS

1. Composition extrudée, se présentant sous forme de pâte souple, comprenant
5 une phase grasse et au moins un composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé est choisi parmi les cires, les polymères, les matières plastiques et leurs mélanges.
- 10 3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé est une cire ayant une température de fusion commençante supérieure à environ 110°C.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé comprend au moins une cire de polyéthylène.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé est choisi parmi la cire de polyéthylène 'Polywax 2000T-6' de Petrolite,
20 la cire de polyéthylène 'PED 191' de Hoechst, la cire de polyéthylène 'Epolene N-14' de Eastman Kodak, et leurs mélanges.
6. Composition selon la revendication 2, dans laquelle ledit composé est un polymère ou une matière plastique choisis parmi les polypropylènes, les polyéthylènes, les PVC, les polymères vinyliques ou acryliques tels que le polystyrène,
25 les polyamides tels que le Nylon, et leurs mélanges.
7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle les polymères ou matières plastiques se présentent sous forme de poudre ou sous forme micronisée.
- 30 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C est présent à raison de 2-50% en poids, de préférence 10-30% en poids, dans la composition.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre des corps gras choisis parmi les huiles, les gommes, les cires et/ou les composés pâteux, hydrocarbonés et/ou siliconés, éventuellement volatils.
- 5
10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les corps gras représentent 50-98% en poids de la composition, de préférence 70-90% en poids.
11. Composition selon l'une des revendications 2, 4, 5 ou 8, dans laquelle la cire ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C est la seule cire présente dans la composition.
- 10
12. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant une phase pulvérulente en une quantité de 0-40 % en poids, de préférence 10-25% en poids.
- 15
13. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique, et notamment sous la forme d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un rouge à lèvres ou d'une base de soin pour les lèvres, d'une crème de soin pour le corps ou le visage.
- 20
14. Composition selon l'une des revendications précédentes, ayant une viscosité dynamique à 25°C, de 3-30 Pa.s, mesurée avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile "MS-r4" à la fréquence de 60 Hz.
- 25
15. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, dans lequel :
- . dans une première étape, on chauffe le composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C, à une température T1 à laquelle il fond,
- 30
- . dans une seconde étape, on ajoute et mélange au moins une première partie des autres corps gras à une température T2 à laquelle ils sont fondus sans être altérés, tout en maintenant un certain malaxage,

. on poursuit le malaxage du mélange pendant au moins une partie de son refroidissement jusqu'à température ambiante,
les opérations de mélange et de malaxage étant effectuées dans au moins un mélangeur-extrudeur.

5

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel on ajoute tout ou partie des constituants autres que les corps gras lors de la première et/ou de la seconde étape.

10 17. Procédé selon l'une des revendications 15 à 16, dans lequel les opérations de chauffage sont effectuées dans un mélangeur-extrudeur.

15 18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, dans lequel les opérations de chauffage, de mélange et de malaxage sont effectués dans plusieurs extrudeurs.

19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, dans lequel les opérations de chauffage, de mélange et de malaxage sont effectués dans un extrudeur bi-vis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/025 A61K7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 524 892 (L'OREAL) 27 January 1993 *Document*	1-19
A	EP,A,0 530 084 (L'OREAL) 3 March 1993 *Document*	1-19
A	EP,A,0 655 234 (L'OREAL) 31 May 1995 *Document*	1-19
A	EP,A,0 530 085 (L'OREAL) 3 March 1993 *Document*	1-19
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1996

Date of mailing of the international search report

1 0. 09. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00718

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 2, 13 January 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 10386k, page 301; column G; XP002011912 see abstract & DD,A,221 078 (VEB KOSMETIK KOMBINAT) -----</p>	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0524892	27-01-93	FR-A-	2679467	29-01-93
		AT-T-	119029	15-03-95
		CA-A-	2074630	27-01-93
		DE-D-	69201536	06-04-95
		DE-T-	69201536	21-09-95
		ES-T-	2070608	01-06-95
		JP-A-	5310528	22-11-93
		US-A-	5437859	01-08-95

EP-A-0530084	03-03-93	FR-A-	2680681	05-03-93
		AT-T-	135563	15-04-96
		DE-D-	69209194	25-04-96
		ES-T-	2084307	01-05-96
		JP-A-	5194148	03-08-93

EP-A-0655234	31-05-95	FR-A-	2712805	02-06-95
		BR-A-	9404710	01-08-95
		CA-A-	2136392	25-05-95
		CN-A-	1109736	11-10-95
		HU-A-	72005	28-03-96
		JP-A-	7187956	25-07-95
		PL-A-	305952	29-05-95

EP-A-0530085	03-03-93	FR-A-	2680680	05-03-93
		DE-D-	69201699	20-04-95
		DE-T-	69201699	21-12-95
		JP-A-	5194147	03-08-93
		US-A-	5478555	26-12-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr Internationale No
PCT/FR 96/00718

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/025 A61K7/027

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 524 892 (L'OREAL) 27 Janvier 1993 *Document*	1-19
A	EP,A,0 530 084 (L'OREAL) 3 Mars 1993 *Document*	1-19
A	EP,A,0 655 234 (L'OREAL) 31 Mai 1995 *Document*	1-19
A	EP,A,0 530 085 (L'OREAL) 3 Mars 1993 *Document*	1-19
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Août 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10. 09. 96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Démr Internationale No

PCT/FR 96/00718

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 2, 13 Janvier 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 10386k, page 301; colonne G; XP002011912 voir abrégé & DD,A,221 078 (VEB KOSMETIK KOMBINAT)</p> <p>-----</p>	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 96/00718

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0524892	27-01-93	FR-A- 2679467	29-01-93
		AT-T- 119029	15-03-95
		CA-A- 2074630	27-01-93
		DE-D- 69201536	06-04-95
		DE-T- 69201536	21-09-95
		ES-T- 2070608	01-06-95
		JP-A- 5310528	22-11-93
US-A- 5437859	01-08-95		

EP-A-0530084	03-03-93	FR-A- 2680681	05-03-93
		AT-T- 135563	15-04-96
		DE-D- 69209194	25-04-96
		ES-T- 2084307	01-05-96
		JP-A- 5194148	03-08-93

EP-A-0655234	31-05-95	FR-A- 2712805	02-06-95
		BR-A- 9404710	01-08-95
		CA-A- 2136392	25-05-95
		CN-A- 1109736	11-10-95
		HU-A- 72005	28-03-96
		JP-A- 7187956	25-07-95
		PL-A- 305952	29-05-95

EP-A-0530085	03-03-93	FR-A- 2680680	05-03-93
		DE-D- 69201699	20-04-95
		DE-T- 69201699	21-12-95
		JP-A- 5194147	03-08-93
		US-A- 5478555	26-12-95

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/48, 7/02, 7/025, 7/027	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/38126 (43) Date de publication internationale: 5 décembre 1996 (05.12.96)						
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00718</p> <p>(22) Date de dépôt international: 10 mai 1996 (10.05.96)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:</p> <table border="0"><tr><td>95/06537</td><td>1er juin 1995 (01.06.95)</td><td>FR</td></tr><tr><td>95/09107</td><td>26 juillet 1995 (26.07.95)</td><td>FR</td></tr></table> <p>(71) Déposant: L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs: ROULIER, Véronique; 3, rue d'Aboukir, F-75002 Paris (FR). DAUBIGE, Thérèse; 288, rue Eugène-Penancier, F-77480 Bray-sur-Seine (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal/D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).</p>		95/06537	1er juin 1995 (01.06.95)	FR	95/09107	26 juillet 1995 (26.07.95)	FR	<p>(81) Etats désignés: BR, CA, CN, JP, PL, RU.</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
95/06537	1er juin 1995 (01.06.95)	FR						
95/09107	26 juillet 1995 (26.07.95)	FR						
<p>(54) Title: COSMETIC COMPOSITION IN THE FORM OF A FLEXIBLE PASTE AND PROCESS FOR ITS PREPARATION</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION COSMETIQUE SOUS FORME DE PÂTE SOUPLE ET SON PROCÉDE DE PRÉPARATION</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention concerns an extruded cosmetic composition in the form of a flexible paste comprising in an oily phase at least one compound with a high melting point. The invention also concerns a process for preparing this composition by extrusion.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>La présente demande concerne une composition cosmétique extrudée, se présentant sous forme de pâte souple, comprenant dans une phase grasse au moins un composé ayant une température de fusion élevée. L'invention concerne également un procédé de préparation de ladite composition par extrusion.</p>								

Composition cosmétique sous forme de pâte souple et son procédé de préparation

La présente invention a trait à une composition cosmétique se présentant sous forme d'une pâte souple, pouvant être utilisée pour le soin et/ou le maquillage des lèvres et/ou de la peau.

Les compositions cosmétiques pouvant être appliquées sur la peau ou les lèvres comme produit de maquillage ou de soin, telles que les bases pour lèvres ou les rouges à lèvres par exemple, contiennent généralement des corps gras dont des cires, des pigments et/ou charges et, éventuellement, des additifs. Il est connu que plus la quantité de cires présente dans la composition est importante, plus celle-ci a une consistance ferme, ce qui permet son utilisation sous forme de bâton. Or la présentation, en particulier d'un rouge à lèvres, sous forme de bâton présente certains inconvénients: le dessin des contours des lèvres est malaisé et la tenue du bâton à la chaleur n'est pas optimale.

Il est également connu des compositions cosmétiques se présentant sous forme de pâte souple, applicables à l'aide d'un pinceau, par exemple. Ces compositions contiennent peu ou pas de cires, ce qui permet de les prélever et de les appliquer aisément, étant donné qu'une quantité importante de cires conduirait à une composition de viscosité plus élevée qui serait alors inapplicable.

Toutefois, les cires peuvent se révéler des composés intéressants cosmétiquement. En particulier, les cires ayant une température de fusion commençante élevée, c'est-à-dire supérieure à environ 100°C, peuvent apporter certaines propriétés telles que douceur et glissant lors de l'application, ainsi qu'une texture non collante. Elles peuvent également conférer à la composition des qualités de consistance, d'onctuosité et de tenue du film appliqué remarquables. Or, un problème se pose lorsque l'on essaie d'introduire ces cires, ou d'autres composés possédant une température de fusion commençante élevée, dans une composition comprenant par ailleurs d'autres corps gras tels que les cires ou les huiles couramment utilisées en cosmétique. En effet, lorsque l'on chauffe la totalité du mélange à une température à laquelle les cires à fusion élevée fondent, on observe une dénaturation des autres corps gras présents dans la formule, dénaturation qui consiste en une oxydation desdits autres corps gras. Il n'est ainsi pas possible d'obtenir ainsi une composition de bonne qualité.

Afin d'éviter cette dénaturation des autres corps gras, on peut chauffer, dans un premier temps, les cires à fusion élevée à une température à laquelle elles fon-

dent, puis introduire, dans un second temps, à une température moins élevée, les autres corps gras, cires et huiles. Dans ce cas, on assiste toutefois à une cristallisation des cires à fusion élevée lors de l'ajout des autres corps gras, d'où l'obtention d'un mélange non homogène et d'une composition finale présentant
5 une texture granuleuse au toucher et/ou à l'application, incompatible avec une utilisation cosmétique satisfaisante.

Il n'est ainsi donc pas possible d'obtenir, par un procédé de l'art antérieur, une composition cosmétique comprenant une cire à fusion élevée et présentant des qualités cosmétiques correctes.

10

La présente invention a pour but de permettre l'obtention d'une telle composition et propose un procédé permettant l'obtention d'une composition cosmétique, notamment anhydre, de texture homogène et cosmétiquement satisfaisante, tout en contenant des corps gras usuellement utilisés tels que des cires et/ou des
15 huiles, d'une part, et des composés, notamment des cires, ayant une température de fusion commençante élevée, d'autre part.

Un objet de la présente invention est donc une composition extrudée se présentant sous forme de pâte souple, comprenant une phase grasse et au moins un
20 composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C.

Un autre objet de l'invention est un procédé de préparation de cette composition, dans lequel, dans une première étape, on chauffe le composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C, à une température T1 à laquelle il fond; dans une seconde étape, on ajoute et mélange au
25 moins une première partie des autres corps gras à une température T2 à laquelle ils sont fondus sans être altérés, tout en maintenant un certain malaxage; puis on poursuit le malaxage du mélange pendant au moins une partie de son refroidissement jusqu'à température ambiante; les opérations de mélange
30 et de malaxage étant effectuées dans au moins un mélangeur-extrudeur.

Par 'température de fusion commençante', on entend dans la présente description la température à laquelle le composé commence à fondre.

On peut notamment déterminer cette température par ATD (analyse thermique différentielle) qui permet l'obtention du thermogramme (ou courbe de fusion) du composé, notamment de la cire, considéré. La température de fusion commençante correspond à la température à laquelle on peut observer un changement
5 de pente notable dans le thermogramme. Le point de fusion, quant à lui, représente le point minimum dudit thermogramme.

Dans la suite de la présente description, les termes 'composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C' et 'composé à fusion élevée' seront utilisés de manière équivalente, afin de désigner les com-
10 posés mis en oeuvre dans le cadre de la présente invention.

On a constaté que la composition selon l'invention peut comprendre une quantité importante de composés à fusion élevée, notamment de cires à fusion élevée, tout en restant cosmétiquement satisfaisante. Ladite composition présente de
15 plus une texture peu collante, un bon glissant à l'application et une bonne tenue au cours du temps.

La composition selon la présente invention est donc une pâte souple dont on peut mesurer la viscosité, par opposition à la structure solide d'un bâton, ou
20 stick, dont on ne peut pas mesurer la viscosité. Ladite viscosité dynamique à 25°C est généralement comprise entre 3 et 30 Pa.s, mesurée avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile "MS-r4" à la fréquence de 60 Hz.

La composition selon l'invention comprend donc au moins un composé à fusion
25 élevée, dont la température de fusion commençante est au moins égale à environ 100°C, de préférence supérieure à environ 110°C.

Parmi ces composés, on peut citer les cires, les polymères et les matières plastiques, ainsi que leurs mélanges.

Parmi les cires, dont la température de fusion est généralement inférieure à
30 150°C, on peut citer certaines cires de polyéthylène, telles que la cire 'Polywax 2000T-6' de Petrolite (température de fusion commençante : 125°C), la cire 'PED 191' de Hoechst (120°C) et la cire 'Epolene N-14' de Eastman Kodak (106°C), seule ou en mélange.

Ces cires à fusion élevée peuvent être les seules cires présentes dans la composition, les autres corps gras pouvant être des huiles, des gommes et/ou des composés pâteux. Elles peuvent également être associées à d'autres cires dont la température de fusion commençante est, par exemple, de l'ordre de 40-70°C.

- 5 Parmi les polymères et les matières plastiques, dont la température de fusion est généralement supérieure à 150°C, et de préférence inférieure à 300°C, on peut citer les polypropylènes, les polyéthylènes, les PVC, les polymères vinyliques ou acryliques tels que le polystyrène, les polyamides tels que le Nylon, et leurs mélanges. Ces polymères ou matières plastiques peuvent éventuellement se
- 10 présenter sous forme de poudre ou micronisée.

Les composés à fusion élevée peuvent être présents dans la composition selon l'invention à raison de 2-50% en poids, de préférence 10-30%.

- La composition selon l'invention peut donc en outre comprendre les corps gras
- 15 usuellement utilisés en cosmétique, notamment des huiles, gommes et/ou cires de silicone, et/ou des huiles et/ou cires végétales, minérales, animales et/ou synthétiques, éventuellement volatiles. Ces autres corps gras, ainsi que leurs quantités, pourront être choisis sans problème par l'homme du métier sur base de ses connaissances générales, de manière à obtenir une composition ayant
- 20 les propriétés/qualités souhaitées. D'une manière générale, le reste de la phase grasse peut représenter 50-98% en poids de la composition, de préférence 70-90% en poids.

- Parmi les cires susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles; la cire de
- 25 Carnauba, de Candelilla, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de lièges ou de canne à sucre; les cires de paraffine, de lignite; les cires microcristallines; la cire de lanoline; la cire de montan; les ozokérites; les cires de polyéthylène; les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch; les huiles hydrogénées, les esters gras et les glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires
- 30 de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyls, alcoxy et/ou esters de polyméthylsiloxane.

Parmi les huiles susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les huiles hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ou de vaseline; le perhydrosqualène; l'huile d'Arara; l'huile d'amande douce, de calo-

- phyllum, de palme, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique; des alcools tels que l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol. On peut également citer les huiles siliconées telles que les PDMS, éventuellement phénylées telles que les phényltriméthicones. On peut également utiliser des huiles volatiles, telles que la cyclotétradiméthylsiloxane, la cyclopentadiméthylsiloxane, la cyclohexadiméthylsiloxane, le méthylhexyldiméthylsiloxane ou les isoparaffines.
- 5
- 10 La composition peut également comprendre une phase pulvérulente, généralement présente à raison de 0-40 % en poids, de préférence 10-25% en poids, et qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.
- Les pigments peuvent être présents dans la composition à raison de 0-30% en poids de la composition finale, et de préférence à raison de 5-20%. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, calcium, aluminium.
- 15
- 20 Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0-20% en poids, de préférence à un taux élevé de l'ordre de 5-15% en poids. Parmi les nacres envisageables, on peut citer le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.
- 25
- Les charges, qui peuvent être présentes à raison de 0-40% en poids, de préférence 10-25%, dans la composition, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le micatitane, la nacre naturelle, le nitrure de bore, les microsphères creuses telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le polytrap (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls de Toshiba, par exemple).
- 30

La composition peut comprendre en outre tout additif usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des parfums, des huiles essentielles, des conservateurs, des actifs cosmétiques, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des sphingolipides, des filtres solaires, des tensioactifs, des polymères liposolubles comme les polyalkylènes, notamment le polybutène, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras. Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous la forme d'un produit de soin ou de maquillage de la peau, en particulier sous la forme d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un rouge à lèvres ou d'une base de soin pour les lèvres, ou encore d'une crème de soin pour le corps ou le visage.

Afin de préparer la composition selon l'invention, dans une première étape, on peut chauffer le composé à fusion élevée à une température T1 à laquelle il est fondu, tout en maintenant un certain malaxage en continu.

On peut éventuellement ajouter en mélange tout ou partie des autres constituants de la composition, autres que les corps gras, qui peuvent être chauffés sans altération à cette température T1.

Dans une seconde étape, on ajoute et mélange au moins une première partie des corps gras, à une température T2, à laquelle ils sont fondus sans être altérés, tout en maintenant un certain malaxage,

De préférence, T2 est de l'ordre de la température de fusion de ces corps gras, et est inférieure à T1.

On peut également ajouter tout ou partie des constituants autres que les corps gras lors de cette seconde étape.

Cette addition des corps gras et des autres constituants peut être effectué en une ou plusieurs étapes. Ainsi, on peut prévoir une 3ème, voire une 4ème étape, semblables à la seconde étape, dans lesquelles on ajoute à T3, respectivement T4, les corps gras qui ont une température de fusion proche, éventuellement avec les autres constituants tels que charges ou pigments.

Enfin, on poursuit le malaxage du mélange final pendant au moins une partie de son refroidissement jusqu'à température ambiante.

Le procédé selon l'invention est caractérisé par le fait que les opérations de mélange et de malaxage étant effectuées dans au moins un mélangeur-
5 extrudeur.

Les opérations de mélange et de malaxage sont effectuées dans au moins un extrudeur.

En effet, on a constaté que l'utilisation d'au moins un mélangeur-extrudeur permet d'obtenir une pâte de qualité très constante de façon reproductible. De plus,
10 il est possible, en adaptant la filière de sortie du mélangeur-extrudeur, de conditionner la composition en ligne à la sortie de ladite filière.

Il est préférable d'effectuer également les opérations de chauffage dans un mélangeur-extrudeur.

Il est également possible d'effectuer les opérations de chauffage, de mélange et
15 de malaxage dans plusieurs extrudeurs, qui peuvent être disposés à la suite les uns des autres.

Toutefois, on utilise de préférence un extrudeur bi-vis unique pour effectuer la totalité du procédé.

Les conditions dans lesquelles l'extrusion peut être effectuée sont décrites dans
20 la demande de brevet FR94-00756 dont le contenu est incorporé à la présente demande par référence.

Ce procédé permet d'obtenir une composition se présentant sous forme de pâte souple et homogène, bien qu'elle contienne des composés à fusion élevée, éventuellement en quantité importante. De plus, la composition obtenue après
25 extrusion présente une douceur particulière, et procure une certaine sensation de glissant lorsqu'elle est appliquée sur la peau, tout en évitant l'aspect et la sensation de gras huileux.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

30

Exemple 1

On prépare une base de soin ayant la composition suivante :

. huile de sésame

35 g

. lanoline	35 g
. cire 'Epolene N-14' de Kodak	15 g
. talc	15 g

- 5 La composition est préparée de la manière suivante : on introduit la cire 'Epolene N-14' dans la première partie d'un extrudeur bi-vis, qui est chauffée de telle manière que la cire fond (environ 130°C). On introduit les autres constituants dans une partie suivante, à une température de l'ordre de 85-90°C.
- 10 La température de sortie est de 30°C, la vitesse des vis de 400 tours/min et le temps de séjour d'environ 2 minutes.
- On obtient en sortie une pâte souple de viscosité environ égale à 9 Pa.s, se présentant sous forme d'une seule phase stable et homogène, et pouvant être prélevée à l'aide d'un pinceau pour son application.
- 15 Cette composition permet l'obtention d'un film homogène, facilement applicable et s'étalant facilement et uniformément.
- Cette composition présente un toucher glissant et non collant, et n'est absolument pas de texture granuleuse.

Exemple 2

On prépare un rouge à lèvres ayant la composition suivante :

	. huile de sésame	45 g
	. lanolate d'isopropyle	20 g
5	. cire 'Polywax 2000T-6' de Petrolite	23 g
	. pigments et charges	12 g

La composition est préparée selon l'exemple 1.

- On obtient une pâte souple anhydre, de viscosité de 12 Pa.s, de texture peu collante, présentant un bon glissant à l'application et une bonne tenue dans le temps.

Exemple 3

On prépare une base de soin ayant la composition suivante :

15	. huile de sésame	35 g
	. lanoline	35 g
	. cire 'Epolene N-14' de Kodak	15 g
	. talc	15 g

- 20 La composition est mélangée à 150°C à l'aide d'une turbine de type Moritz et refroidie. On obtient une pâte hétérogène et de texture granuleuse.

REVENDICATIONS

1. Composition extrudée, se présentant sous forme de pâte souple, comprenant
5 une phase grasse et au moins un composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle ledit composé est choisi parmi les cires, les polymères, les matières plastiques et leurs mélanges.
- 10 3. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé est une cire ayant une température de fusion commençante supérieure à environ 110°C.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé comprend au moins une cire de polyéthylène.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit composé est choisi parmi la cire de polyéthylène 'Polywax 2000T-6' de Petrolite,
20 la cire de polyéthylène 'PED 191' de Hoechst, la cire de polyéthylène 'Epolene N-14' de Eastman Kodak, et leurs mélanges.
6. Composition selon la revendication 2, dans laquelle ledit composé est un polymère ou une matière plastique choisis parmi les polypropylènes, les polyéthylènes,
25 les PVC, les polymères vinyliques ou acryliques tels que le polystyrène, les polyamides tels que le Nylon, et leurs mélanges.
7. Composition selon la revendication 6, dans laquelle les polymères ou matières plastiques se présentent sous forme de poudre ou sous forme micronisée.
- 30 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C est présent à raison de 2-50% en poids, de préférence 10-30% en poids, dans la composition.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre des corps gras choisis parmi les huiles, les gommes, les cires et/ou les composés pâteux, hydrocarbonés et/ou siliconés, éventuellement volatils.

5

10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les corps gras représentent 50-98% en poids de la composition, de préférence 70-90% en poids.

11. Composition selon l'une des revendications 2, 4, 5 ou 8, dans laquelle la cire
10 ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C est la seule cire présente dans la composition.

12. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant une phase pulvérulente en une quantité de 0-40 % en poids, de préférence 10-25%
15 en poids.

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'une composition cosmétique, et notamment sous la forme d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un rouge à lèvres ou d'une base de soin
20 pour les lèvres, d'une crème de soin pour le corps ou le visage.

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, ayant une viscosité dynamique à 25°C, de 3-30 Pa.s, mesurée avec un viscosimètre rotatif CONTRAVES TV équipé d'un mobile "MS-r4" à la fréquence de 60 Hz.

25

15. Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, dans lequel :

. dans une première étape, on chauffe le composé ayant une température de fusion commençante au moins égale à environ 100°C, à une température T1 à
30 laquelle il fond,

. dans une seconde étape, on ajoute et mélange au moins une première partie des autres corps gras à une température T2 à laquelle ils sont fondus sans être altérés, tout en maintenant un certain malaxage,

. on poursuit le malaxage du mélange pendant au moins une partie de son refroidissement jusqu'à température ambiante,
les opérations de mélange et de malaxage étant effectuées dans au moins un mélangeur-extrudeur.

5

16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel on ajoute tout ou partie des constituants autres que les corps gras lors de la première et/ou de la seconde étape.

10 17. Procédé selon l'une des revendications 15 à 16, dans lequel les opérations de chauffage sont effectuées dans un mélangeur-extrudeur.

15 18. Procédé selon l'une des revendications 15 à 17, dans lequel les opérations de chauffage, de mélange et de malaxage sont effectués dans plusieurs extrudeurs.

19. Procédé selon l'une des revendications 15 à 18, dans lequel les opérations de chauffage, de mélange et de malaxage sont effectués dans un extrudeur bi-vis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 96/00718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/025 A61K7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 524 892 (L'OREAL) 27 January 1993 *Document*	1-19
A	EP,A,0 530 084 (L'OREAL) 3 March 1993 *Document*	1-19
A	EP,A,0 655 234 (L'OREAL) 31 May 1995 *Document*	1-19
A	EP,A,0 530 085 (L'OREAL) 3 March 1993 *Document*	1-19
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 August 1996

Date of mailing of the international search report

10.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luyten, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/FR 96/00718

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 2, 13 January 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 10386k, page 301; column G; XP002011912 see abstract & DD,A,221 078 (VEB KOSMETIK KOMBINAT) -----</p>	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0524892	27-01-93	FR-A- 2679467	29-01-93
		AT-T- 119029	15-03-95
		CA-A- 2074630	27-01-93
		DE-D- 69201536	06-04-95
		DE-T- 69201536	21-09-95
		ES-T- 2070608	01-06-95
		JP-A- 5310528	22-11-93
		US-A- 5437859	01-08-95
EP-A-0530084	03-03-93	FR-A- 2680681	05-03-93
		AT-T- 135563	15-04-96
		DE-D- 69209194	25-04-96
		ES-T- 2084307	01-05-96
		JP-A- 5194148	03-08-93
EP-A-0655234	31-05-95	FR-A- 2712805	02-06-95
		BR-A- 9404710	01-08-95
		CA-A- 2136392	25-05-95
		CN-A- 1109736	11-10-95
		HU-A- 72005	28-03-96
		JP-A- 7187956	25-07-95
		PL-A- 305952	29-05-95
EP-A-0530085	03-03-93	FR-A- 2680680	05-03-93
		DE-D- 69201699	20-04-95
		DE-T- 69201699	21-12-95
		JP-A- 5194147	03-08-93
		US-A- 5478555	26-12-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dém. Internationale No

PCT/FR 96/00718

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 A61K7/48 A61K7/02 A61K7/025 A61K7/027

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 524 892 (L'OREAL) 27 Janvier 1993 *Document*	1-19

A	EP,A,0 530 084 (L'OREAL) 3 Mars 1993 *Document*	1-19

A	EP,A,0 655 234 (L'OREAL) 31 Mai 1995 *Document*	1-19

A	EP,A,0 530 085 (L'OREAL) 3 Mars 1993 *Document*	1-19

	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annex

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 Août 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10.09.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Luyten, H

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Démr Internationale No
PCT/FR 96/00718

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 104, no. 2, 13 Janvier 1986 Columbus, Ohio, US; abstract no. 10386k, page 301; colonne G; XP002011912 voir abrégé & DD,A,221 078 (VEB KOSMETIK KOMBINAT)</p> <p>-----</p>	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demr Internationale No

PCT/FR 96/00718

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0524892	27-01-93	FR-A- 2679467	29-01-93
		AT-T- 119029	15-03-95
		CA-A- 2074630	27-01-93
		DE-D- 69201536	06-04-95
		DE-T- 69201536	21-09-95
		ES-T- 2070608	01-06-95
		JP-A- 5310528	22-11-93
		US-A- 5437859	01-08-95
EP-A-0530084	03-03-93	FR-A- 2680681	05-03-93
		AT-T- 135563	15-04-96
		DE-D- 69209194	25-04-96
		ES-T- 2084307	01-05-96
		JP-A- 5194148	03-08-93
EP-A-0655234	31-05-95	FR-A- 2712805	02-06-95
		BR-A- 9404710	01-08-95
		CA-A- 2136392	25-05-95
		CN-A- 1109736	11-10-95
		HU-A- 72005	28-03-96
		JP-A- 7187956	25-07-95
		PL-A- 305952	29-05-95
EP-A-0530085	03-03-93	FR-A- 2680680	05-03-93
		DE-D- 69201699	20-04-95
		DE-T- 69201699	21-12-95
		JP-A- 5194147	03-08-93
		US-A- 5478555	26-12-95

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 528 699

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 83 09997**

(54) Composition à base de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires destinée à être utilisée en cosmétique.

(51) Classification internationale (Int. CL⁷). A 61 K 7/00.

(22) Date de dépôt..... 16 juin 1983.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : LU, 17 juin 1982, n° 84.210.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 23-12-1983.

(71) Déposant : Société anonyme dite : L'OREAL. — FR.

(72) Invention de : Jean-Pierre Arraudeau, Jeanne Patraud et Louis Le Gall.

(73) Titulaire :

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Composition à base de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires destinée à être utilisée en cosmétique.

La présente invention est relative à l'utilisation conjointe de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires dans des compositions cosmétiques.

Il est bien connu d'utiliser dans des compositions de maquillage des cires.

L'un des principaux problèmes rencontré cependant dans ce type de produit est l'adhérence et la tenue du maquillage sur la peau.

Un autre problème est celui de la bonne répartition de la cire et de la stabilité de la composition dans le temps.

On souhaite par ailleurs également obtenir une uniformité plus grande du maquillage et éviter la rupture du film. Dans une application particulière constituée par les mascaras on recherche des moyens permettant d'améliorer l'allongement des cils.

Enfin, les compositions cosmétiques notamment de maquillage contiennent généralement des pigments et l'on cherche à améliorer la répartition des pigments dans la composition afin d'avoir une coloration plus uniforme de la composition et du film.

La demanderesse a découvert qu'en utilisant en association avec les cires au moins un polymère cationique et au moins un polymère anionique il était possible de préparer une composition cosmétique présentant une stabilité dans le temps améliorée. Elle a par ailleurs constaté qu'il était possible de former, grâce à cette composition, des pellicules qui, lorsqu'elles étaient appliquées sur un support, permettaient de prolonger la surface de ce support.

Ces résultats ont été obtenus en particulier pour une classe de cires particulières choisies parmi les cires végétales, minérales, animales ou synthétiques ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C de 3 à 40, telle que mesurée selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme française NFT 004. Le principe de la mesure de la pénétration d'une aiguille selon les normes ASTM D5 et NFT 004 consiste à mesurer la profondeur exprimée en dixièmes de mm à laquelle pénètre une aiguille.

normalisée (pesant 2,5 g placée dans un porte-aiguille pesant 47,5 g, soit au total 50 g) placée sur le cire pendant 5 secondes.

Elle a constaté par ailleurs que l'utilisation d'un polymère cationique et d'un polymère anionique avec les cires permettait d'obtenir une meilleure répartition des pigments dans ces compositions.

La présente invention a donc pour objet des compositions à base de polymères cationiques, de polymères anioniques et de cires ayant un point de fusion de 60 à 110°C destinées à être utilisées en cosmétique.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de traitement cosmétique notamment de la peau mettant en oeuvre cette association.

D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les compositions destinées à être utilisées en cosmétique conformes à l'invention, sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins une cire ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C de 3 à 40, au moins un polymère cationique ayant un poids moléculaire de 1.000 à 3.000.000. et au moins un polymère anionique en présence d'un excipient cosmétique approprié.

La quantité de polymère cationique est comprise entre 0,1 et 10% et de préférence entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition; la concentration en polymère anionique est comprise entre 0,1 et 10% et de préférence entre 0,1 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition, ces pourcentages étant exprimés en pourcentages de matières actives.

La quantité de cire est comprise entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 5 et 40%.

Les cires utilisées conformément à l'invention sont choisies parmi les cires animales, les cires végétales, les cires minérales et les cires synthétiques présentant des point de fusion de 60 à 110°C et une pénétration à l'aiguille à 25°C

de 3 à 40. Ces cires sont insolubles dans l'eau et présentent une structure cristalline.

Les cires plus particulièrement utilisables conformément à l'invention sont choisies pour les cires animales, parmi les cires d'abeilles, les cires d'insectes de Chine; pour les cires végétales parmi les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricury, de fibres de liège, de canne à sucre ou du Japon.

Pour les cires minérales on peut citer en particulier les paraffines, les cires microcristallines, les ozokérites, les cires de montan ainsi que des compositions à base de ces cires et de produits comme la cérésine.

Pour les cires synthétiques on peut citer les cires de polyéthylène, les cires obtenues par la synthèse de Fisher et Tropsch et les copolymères cireux ainsi que leurs esters.

Ces cires sont bien connues dans l'état de la technique. Conformément à l'invention, les cires utilisables doivent être de préférence solides et rigides à une température inférieure à 50°C.

Les polymères cationiques utilisés conformément à l'invention sont notamment des polymères de type polyamine, polyaminopolyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci et ont des poids moléculaires compris entre 1000 et 3.000.000.

De tels polymères sont décrits notamment dans les brevets français et demandes de brevets français 2.077.143, 1.492.597, 2.162.025, 2.280.361, 2.252.840, 2.368.508, 1.583.363, 2.080.759, 2.190.406, 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434, 2.189.434 et 2.413.907, les brevets US 3.589.978, 4.031.307, 3.227.615, 2.961.347, 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378, 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

Des polymères de ce type utilisables selon l'invention sont notamment :

1°) des copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle (quaternisés ou non), tels que ceux vendus sous les dénominations Gafquat par la Gaf Corp. comme par exemple le "copolymère 845", le "Gafquat 734 ou 755" décrits notamment plus en détail dans le brevet français 2.077.143 et la demande de brevet français 2.393.573,


2°) des dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires tels que ceux décrits dans le brevet français 1.492.597 et notamment les polymères vendus sous les dénominations JR tels que JR 125, JR 400, JR 30 M et LR, tels que LR 400 et LR 30 M par la Société Union Carbide Corp., des dérivés de cellulose cationiques tels que les CELQUAT L 200 et CELQUAT H 100 vendus par la Société National Starch,

3°) des polysaccharides cationiques comme décrits dans les brevets américain 3.589.978 et 4.031.307 et en particulier le Jaguar C. 13 S vendu par la Société Meyhall,

4°) les polymères cationiques choisis dans le groupe formé par :

a). les polymères contenant des motifs de formule :
 - A - Z - A - Z - (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence $\text{- N} \begin{array}{|c|} \hline \text{ } \end{array} \text{N -}$ et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée, comportant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther ou thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, amine, alkylamine, alkénylamine, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.162.025,

b) les polymères contenant des motifs de formule :

- A - Z₁ - A - Z₁ - (II) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence  et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et il signifie au moins une fois le symbole B'₁; B₁ désigne un radical bivalent qui est un radical alkylène ou hydroxyalkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, B'₁ est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone consécutifs dans la chaîne principale, non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant une ou plusieurs fonctions hydroxyle; ces polymères et leur procédé de préparation sont décrits dans le brevet français 2.280.361;

c) les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formules ci-dessus indiquées sous a) et b).

5°) Les polyaminopolyamides réticulés éventuellement alcoylés choisis dans le groupe formé par au moins un polymère réticulé soluble dans l'eau, obtenu par réticulation d'un polyaminopolyamide (A) préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine. Le composé acide est choisi parmi : (i) les acides organiques dicarboxyliques, (ii) les acides aliphatiques mono et dicarboxyliques à double liaison (iii) les esters des acides précités, de préférence les esters d'alcanols inférieurs ayant de 1 à 6 atomes de carbone; (iv) les mélanges de ces composés. La polyamine est choisie parmi les polyalcoylène-polyamines bis-primaires mono- ou bis-secondaires. 0 à 40 moles % de cette polyamine peuvent être remplacées par une diamine bis-primaire de préférence l'éthylène-diamine ou par une diamine bis-secondaire de préférence la pipérazine et 0 à 20 moles % peuvent être remplacées par l'hexaméthylènediamine. La réticulation est réalisée au moyen d'un agent

réticulant (B) choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les dérivés bis-insaturés. La réticulation est caractérisée par le fait qu'elle est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A) et généralement de 0,025 à environ 0,2 et en particulier de 0,025 à environ 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide (A). Ces polymères et leur préparation sont décrits plus en détail dans le brevet français n° 2.252.840.

Ces polymères réticulés sont solubles à 10% dans l'eau sans formation de gel, la viscosité d'une solution à 10% dans l'eau à 25°C est supérieure à 3 centipoises et habituellement comprise entre 3 et 200 centipoises.

Les polyaminopolyamides (A) eux-mêmes sont également utilisables selon l'invention.

6°) Les polyaminopolyamides réticulés solubles dans l'eau obtenus par la réticulation d'un polyaminopolyamide (A) (ci-dessus décrit) au moyen d'un agent réticulant choisi dans le groupe formé par :

(I) les composés du groupe comprenant (1) les bis-halohydrines (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles;

(II) les oligomères obtenus par réaction d'un composé (a) choisi dans le groupe formé par (1) les bis-halohydrines, (2) les bis-azétidinium, (3) les bis-haloacyldiamines, (4) les bis-halogénures d'alcoyles, (5) les épihalohydrines (6) les diépoxydes, (7) les dérivés bis-insaturés, avec un composé (b) qui est un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis du composé (a).

(III) Le produit de quaternisation d'un composé choisi dans le groupe formé par les composés (a) susnommés et les oligomères (II) et comportant un ou plusieurs groupements amine tertiaire alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant (c) choisi de préférence dans le groupe formé par les chlorures, bromures, iodures, sulfates, méso-

lates et tosylates de méthyle ou d'éthyle, le chlorure ou bromure de benzyle, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène et le glycidol. La réticulation est réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole, en particulier de 0,025 à 0,2 mole et plus particulièrement de 0,025 à 0,1 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminopolyamide.

Ces réticulants et ces polymères ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans la demande de brevet français n° 2.368.508.

7°) Les dérivés de polyaminopolyamides résultant de la condensation de polyalcoylène polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-dialcoylaminohydroxyalcoyl-dialcoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle, décrits dans le brevet français 1.583.363.

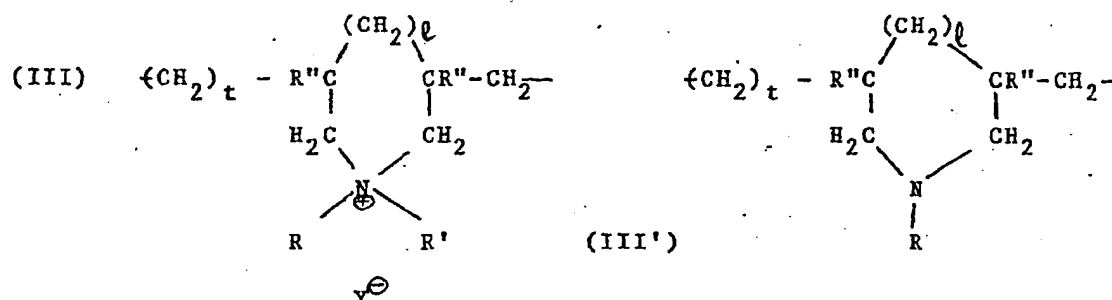
Parmi ces dérivés, on citera les polymères acide adipique-diméthylamino hydroxy-propyl-diéthylènetriamine vendus sous la dénomination Cartarétine F, F₄ ou F₈ par la Société SANDOZ.

8°) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminopolyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1; cités dans les brevets EUA 3.227.615, 2.961.347.

Les polymères de ce type sont notamment ceux vendus sous la dénomination HERCOSETT 57 par la Société Herculès Incorpo-

rated ayant une viscosité à 25°C de 30 cps à 10% en solution aqueuse; sous la dénomination PD 170 ou DELSETTE 101 par la Société Herculès dans le cas du copolymère d'acide adipique : époxypropyl diéthylène-triamine.

9°) Les cyclopolymères ayant un poids moléculaire de 20.000 à 3.000.000 tels que les homopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des motifs répondant à la formule (III) ou (III') :



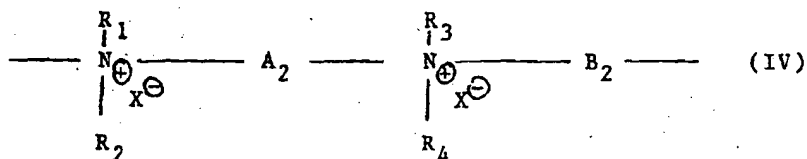
dans laquelle ℓ et t sont égaux à 0 ou 1, et la somme $\ell + t = 1$. R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule III ou III' et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y^- est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

Parmi les polymères d'ammonium quaternaire du type ci-dessus définis, on citera l'homopolymère de chlorure de diméthyl diallyl ammonium vendu sous la dénomination MERQUAT 100 ayant un poids moléculaire inférieur à 100.000 et le copolymère de

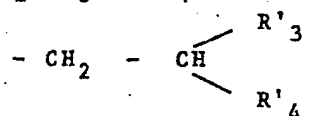
chlorure de diméthyl diallyl ammonium et d'acrylamide ayant un poids moléculaire supérieur à 500.000 et vendu sous la dénomination de MERQUAT 550 par la Société MERCK.

Ces polymères sont décrits dans le brevet français 2.080.759 et son certificat d'addition n° 2.190.406.

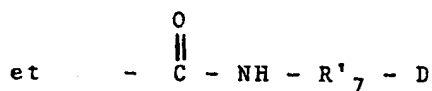
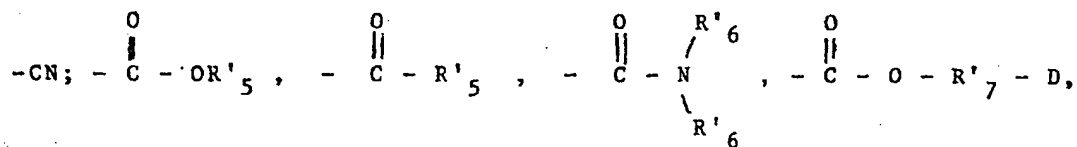
10°) Les polyammonium quaternaires contenant des motifs récurrents de formule :



dans laquelle R_1 et R_2 , R_3 et R_4 égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxylaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement :

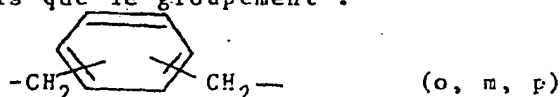


dans lequel R'_3 désigne hydrogène ou alcoyle inférieur et R'_4 désigne l'un des groupements suivants :

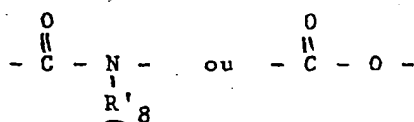
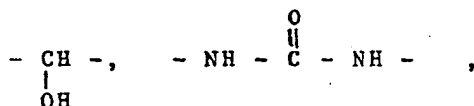
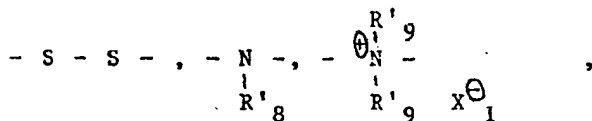
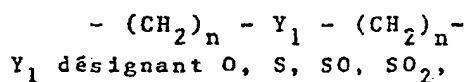


R'_5 désignant un groupement alcoyle inférieur, R'_6 désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, R'_7 désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire,

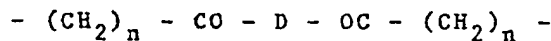
A_2 et B_2 représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale un ou plusieurs cycle(s) aromatique(s) tels que le groupement :



un ou plusieurs groupements :



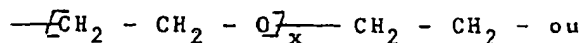
avec X_1^- désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3, R'_8 désignant l'hydrogène ou un groupement alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle inférieur, ou bien A_2 et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont attachés, un cycle pipérazinique; en outre si A_2 désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B_2 peut également désigner un groupement :

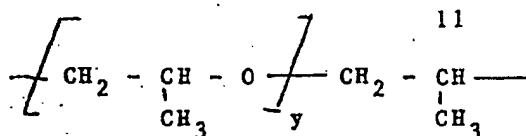


dans lequel D désigne :

a) un reste de glycol de formule ---O---Z---O---

où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :





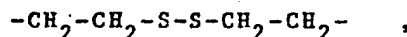
où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine de formule : $-\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{10} \text{---} \text{N}-$

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent



d) un groupement uréylène de formule $-\text{NH} - \text{CO} - \text{NH}-$;

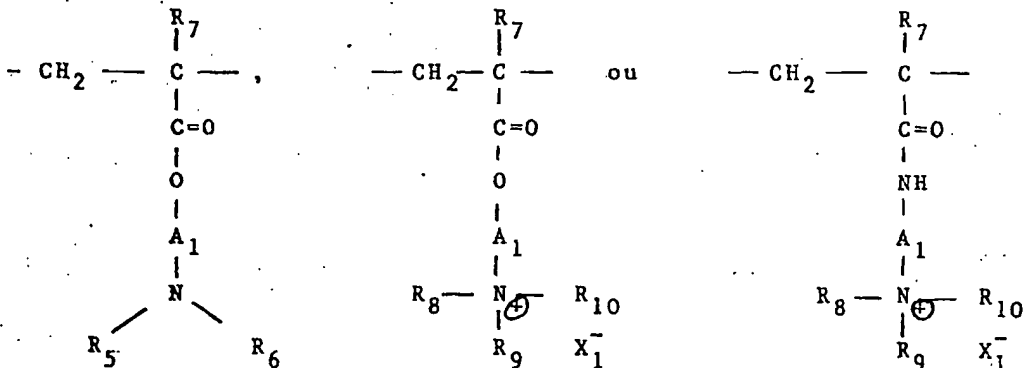
X^- est un anion tel que, chlorure ou bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

Des polymères de ce type sont décrits, en particulier, dans les brevets français 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, les demandes française 2.336.434, et 2.413.907 et les brevets des EUA 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378.

D'autres polymères de ce type sont décrits dans les brevets des EUA 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627, 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

11°) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acide acrylique ou méthacrylique et comportant comme motif :



dans lequel R_7 est H ou CH_3

A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoyle de 1 à 4 atomes de carbone,

R_8, R_9, R_{10} identiques ou différents représentent un groupe alcoyle, ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou benzyle,

R_5, R_6 représentent hydrogène ou un groupement alcoyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone,

X_1 désigne un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure, bromure.

Le ou les comonomères utilisables appartiennent à la famille des : acrylamide, méthacrylamide, diacétone acrylamide, acrylamide et méthacrylamide substitués à l'azote par des alcoyles inférieurs, esters d'alcoyles des acides acrylique et méthacrylique, la vinyldirrolidone, les esters vinyliques.

A titre d'exemple on peut citer :

- le copolymère d'acrylamide et de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate vendu sous les dénominations Reten 205, 210, 220 et 240 ou HERCOFLOC 812, 815 par la Société Hercules,
- les copolymères de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'oléyle, bêta méthacryloyloxyéthyl diéthyl méthylammonium méthosulfate référencés sous le nom de Quaternium 38 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le copolymère de méthacrylate d'éthyle, méthacrylate d'abiétyle et bêta méthacryloyloxyéthyl diéthyl méthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 37 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le polymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium bromure référencé sous le nom de Quaternium 49 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,
- le copolymère de bêta méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium méthosulfate et bêta méthacryloyloxyéthyl stéaryldiméthylammonium méthosulfate référencé sous le nom de Quaternium 42 dans le Cosmetic Ingredient Dictionary,

- le copolymère d'aminoéthylacrylate phosphate/acrylate vendu sous la dénomination Catrex par la Société National Starch, qui a une viscosité de 700 cps à 25°C dans une solution aqueuse à 18%,
- les copolymères cationiques greffés et réticulés ayant un poids moléculaire de 10.000 à 1.000.000 et de préférence de 15.000 à 500.000 résultant de la copolymérisation :
 - a) d'au moins un monomère cosmétique,
 - b) de méthacrylate de diméthylaminoéthyle,
 - c) de polyéthylène glycol, et
 - d) d'un réticulant poly insaturé,décrits dans le brevet français 2.189.434.

Le réticulant est pris dans le groupe constitué par : le diméthacrylate d'éthylène glycol, les phtalates de diallyle, les divinylbenzènes, le tétraallyloxyéthane et les polyallyl-sucroses ayant de 2 à 5 groupes allyle par mole de sucrose.

Le monomère cosmétique peut être d'un type très varié, par exemple, un ester vinylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un ester allylique ou méthallylique d'un acide ayant de 2 à 18 atomes de carbone, un acrylate ou méthacrylate d'un alcool saturé ayant de 1 à 18 atomes de carbone, un alkyl vinyléther dont le radical alkyle comporte de 2 à 18 atomes de carbone, une oléfine ayant de 4 à 18 atomes de carbone, un dérivé hétérocyclique vinylique, un maléate de dialkyle ou de N,N-dialkylaminoalkyle dont les radicaux alkyle ont de 1 à 3 atomes de carbone ou un anhydride d'acide insaturé.

12°) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tel que par exemple le Luviquat FC 905 vendu par la Société B.A.S.F.

13°) Les polymères cationiques siliconés par exemple ceux décrits dans les demandes européennes 17121 et 17122, dans le brevet américain 4.185.087, la demande de brevet japonaise 80.66.506 et autrichienne 71.01171 encore ceux cités dans le dictionnaire CTFA sous la dénomination 1'AMODIMETHICONE tel

que le produit commercialisé en mélange avec d'autres ingrédients sous le nom d'émulsion cationique "Dow Corning 929".

14) Des dérivés d'amidons ou 'éther d'amidons cationisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français 2.434.821 notamment le polymère vendu sous la dénomination LAB 358 par la Société ROQUETTE.

15°) Les polyalkylène imines.

16°) Les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium.

17°) Les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine.

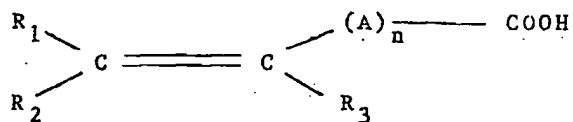
18°) Les dérivés de chitine.

19°) Les protéines et polypeptides d'origine animale ou végétale cationisés par une amine grasse tertiaire.

Les polymères des groupes 9 et 15 sus-définis sont moins appropriés dans l'application visée.

Les polymères anioniques utilisables conformément à l'invention sont des polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques, sulfoniques ou phosphoriques. Ils ont un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000.

Les groupements carboxyliques sont apportés par des mono ou diacides carboxyliques insaturés représentés notamment par la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéroatome tel que oxygène, soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, -CH₂-COOH, phényle, benzyle.

Dans la formule précitée un radical alcoyle inférieur désigne de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et en particulier méthyle, éthyle...

Les polymères anioniques préférés conformes à l'invention sont choisis notamment parmi :

- les homo- ou copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique ou leurs sels et en particulier les produits vendus sous les dénominations VERSICOL E ou K par la Société ALLIED COLLOID, ULTRAHOLD 8 par la Société CIBA GEIGY, DARVAN n° 7 par la Société Van der BILT, VINAPOL 1640 par la Société SHEBY, CARBOSÉT 514 par la Société GOODRICH; les copolymères d'acide acrylique et d'acrylamide vendus sous la forme de leur sel de sodium sous les dénominations RETEN 421, 423 ou 425 ou HERCOFLOC 1018, 1031 ou 1021 par la Société HERCULES, les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool vinylique vendus sous la dénomination HYDAGEN F par la Société HENKEL;
- les copolymères des acides précités avec un monomère mono-éthylénique tel que l'éthylène, le vinyl benzène, les esters vinylique, allylique, les esters d'acide acrylique ou méthacrylique, éventuellement greffés sur un polyalcoylène glycol tel que le polyéthylène glycol et éventuellement réticulés. De tels polymères sont décrits en particulier dans le brevet français 1.222.944 et la demande allemande 2.330.956; les copolymères de ce type comportant dans leur chaîne un motif acrylamide éventuellement N-alcoylé et/ou hydroxyalcoylé tels que décrits notamment dans les demandes de brevets luxembourgeois 75370 et 75371 ou proposés sous la dénomination QUADRAMER 5 par la Société American Cyanamid;
- les copolymères dérivés d'acide crotonique tels que ceux comportant dans leur chaîne des motifs acétate ou propionate de vinyle et éventuellement d'autres monomères tels que esters allylique ou méthallylique, éther vinylique, ou ester vinylique d'un acide carboxylique saturé à longue chaîne hydrocarbonée tels que ceux comportant au moins 5 atomes de carbone. Ces polymères pouvant éventuellement être greffés et réticulés

ou encore un ester vinylique, allylique ou métallylique d'un acide carboxylique α ou β -cyclique. De tels polymères sont décrits entre autres dans les brevets français 1.222.944, 1.580.545; 2.265.782, 2.265.781; 1.564.110 et 2.439.798. Des produits commerciaux entrant dans cette classe sont les résines 28-29-30, 26-13-14 et 28-13-10 vendues par la Société National Starch.

- Les polymères dérivés d'acides ou d'anhydrides maléique, fumarique, itaconique avec des esters vinyliques, des éthers vinyliques, des halogénures vinyliques, des dérivés phénylvinyliques, l'acide acrylique et ses esters; ces polymères peuvent être estérifiés. De tels polymères sont décrits en particulier dans les brevets des E.U.A. 2.047.398, 2.723.248, 2.102.113, le brevet britannique 839.805. On peut citer notamment les polymères vendus sous les dénominations GANTREZ AN ou ES par la Société Général Anilin ou EMA 1325 par la Société MONSANTO. Des polymères entrant également dans cette classe sont les copolymères d'anhydrides maléique, citraconique, itaconique et d'un ester allylique ou méthallylique comportant éventuellement un groupement acrylamide ou méthacrylamide dans leur chaîne, monoestérifiés ou monoamidifiés décrits dans les brevets français 2.350.834 et 2.357.241 de la demanderesse.

Les polyacrylamides comportant des groupements carboxylates tels que ceux vendus par la Société American Cyanamid sous la dénomination CYANAMER A 370.

Les polymères à groupement sulfonique utilisables conformément à l'invention sont choisis notamment parmi :

- Les sels de l'acide polystyrène sulfonique tels que les sels de sodium vendus sous la dénomination Flexan 500 ayant un poids moléculaire d'environ 500.000 ou sous la dénomination Flexan 130 ayant un poids moléculaire d'environ 100.000 par la Société National STARCH. De tels composés sont décrits notamment dans le brevet français 2.198.729.

- Les sels de métaux alcalins ou alcalino terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine et, plus particuliè-

rement, les lignosulfonates de calcium ou de sodium tels que le produit vendu sous la dénomination Marasperse C-21 par la Société American Can Co et ceux en C₁₀ C₁₄ vendus par la Société Avébène.

- Les polymères contenant des motifs acide alkylnaphthalène sulfonique salifié tel que le sel de sodium vendu sous la dénomination Darvan n° 1 par la Société Van der Bilt.

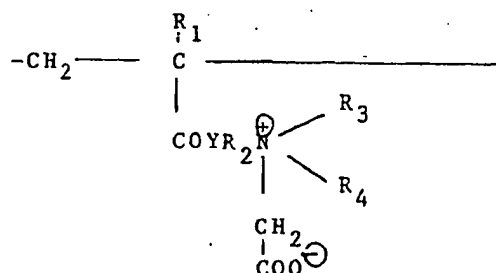
- Les polymères comportant au moins un motif vinylsulfonique tel que plus particulièrement les polyvinylsulfonates ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 100.000 et notamment leurs sels de sodium, de potassium, de calcium, d'ammonium et les sels d'amines comme les sels d'alkylamines, d'alcanolamines ainsi que les copolymères comportant au moins des groupements vinylsulfoniques avec un ou plusieurs comonomères cosmétiquement acceptables tels que des acides insaturés choisis parmi les acides acrylique, méthacrylique et leurs esters, les amides tels que l'acrylamide ou le méthacrylamide substitués ou non, les esters vinyliques, les éthers vinyliques et la vinylpyrrolidone. Ces polymères sont décrits plus particulièrement dans les brevets français 2.238.474 et américain 2.961.431 et 4.138.477.

D'autres polymères anioniques utilisables conformément à l'invention sont choisis parmi :

- les polysaccharides d'origine naturelle ou synthétique, animale ou végétale et comportant des groupements anioniques tels que des groupements carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate. On peut citer à cet effet la cellulose et les dérivés de la cellulose carboxyméthylés (les carboxyméthylcelluloses) et les carboxyméthyl hydroxyéthylcelluloses, les carraghénates, les alginates, les pectines, les amidons modifiés anioniquement tels que les carboxyméthylamidons, les gommes de guar modifiées, telles que par exemple carboxyméthylées, les gommes de caroube, les gommes de xanthane vendues notamment sous les dénominations KETROLL ou RHODIGEL.

Il est également possible d'utiliser conformément à l'invention à la place des polymères cationiques ou bien à la place des polymères anioniques des polymères amphotères. Dans ce cas on utilise des polymères amphotères obligatoirement soit avec un polymère anionique, lorsque le polymère amphotère remplace le polymère cationique, soit avec un polymère cationique lorsque le polymère amphotère remplace le polymère anionique. Les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxy-bétaïne; A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine secondaire, tertiaire ou quaternaire dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α, β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

Ces polymères sont décrits notamment dans les brevets US 3.836.537 et français 1.400.366 ainsi que dans la demande de brevet français 79 29 319. On peut également utiliser des polymères amphotères de dialkylaminoalkyle meth(acrylate) ou meth(acrylamide)bétaïnisé comportant des motifs :



dans laquelle R_1 désigne un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle, R_2 désigne un groupement alkylène de 1 à 4 atomes de carbone, Y désigne O ou NH, R_3 et R_4 désignent indépendamment l'un de l'autre hydrogène, alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et les copolymères avec des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyles ayant 4 à 24 atomes de carbone et des esters d'acides acrylique ou méthacrylique comportant des radicaux alkyle ayant 1 à 3 atomes de carbone et éventuellement d'autres monomères tels que la N-vinylpyrrolidone, l'acrylamide, l'hydroxyéthyle ou propyle acrylate ou méthacrylate, l'acrylonitrile, le styrène, le chlorostyrène, le vinyltoluène, l'acétate de vinyle, etc... connus en eux-mêmes.

Les compositions cosmétiques peuvent contenir en plus du polymère cationique, du polymère anionique et des cires, des pigments. L'invention permet d'obtenir une meilleure répartition de ces pigments dans la composition ainsi que d'améliorer leur fixation sur la peau.

Les pigments utilisables conformément à l'invention sont choisis parmi les pigments minéraux, les pigments organiques et les pigments nacrés. On peut citer notamment à cet effet le dioxyde de titane (rutile ou anatase) éventuellement traité en surface et codifié dans le color index sous la référence CI 77 891, les oxydes de fer noir, jaune, rouge, brun codifiés sous les références CI 77 499, 77 492, 77 491, le violet de manganèse (CI 77 742), le bleu outremer (CI 77 007), l'oxyde de chrome (CI 77 288), l'hydrate de chrome (CI 77 289), le bleu ferrique (CI 77 510). Les pigments organiques sont choisis en particulier parmi les pigments D et C red n° 19 (CI 45 170), D et C red n° 9 (CI 15 585), D et C red n° 21 (CI 45 380), D et C orangé n° 4 (CI 15510), D et C orange n° 5 (CI 45 370), D et C red n° 27 (CI 45 410), D et C red n° 13 (CI 15 630), D et C red n° 7 (CI 15 850), D et C red n° 6 (CI 15 850), D et C yellow n° 5 (CI 19 140), D et C red n° 36 (CI 120 85), D et C orange n° 10 (CI 45 425), D et C yellow

n° 6 (CI 15 985), D et C red n° 30 (CI 73 360), D et C red n° 3 (CI 45 430) et les laques à base de carmin de cochenille (CI 75470).

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert d'oxyde de titane, l'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec du bleu ferrique de l'oxyde de chrome, etc..., le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que ceux à base d'oxychlorure de bismuth.

Les pigments lorsqu'ils sont utilisés sont présents dans les proportions de 3 à 20% par rapport au poids total de la composition suivant la coloration et l'intensité de la coloration que l'on cherche à obtenir.

Les compositions conformes à l'invention peuvent adopter des formes diverses appropriées en particulier pour le maquillage de la peau, des cils et des sourcils.

Ces compositions peuvent notamment se présenter sous forme solide ou pâteuse anhydre, sous forme d'émulsions huile dans eau ou eau dans huile. Lorsqu'elles sont utilisées sous forme d'émulsions elles peuvent contenir des agents tensio-actifs bien connus dans l'état de la technique choisis parmi les agents tensio-actifs anioniques, non ioniques, ou amphotères ou leurs mélanges. Ces compositions ne contiennent de préférence pas d'agent tensio-actif cationique.

Une réalisation particulièrement préférée consiste à préparer des émulsions anioniques ou non-ioniques en utilisant des agents tensio-actifs anioniques ou non ioniques dans des proportions de préférence comprises entre 2 et 30%.

Parmi les agents tensio-actifs anioniques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier les sels alcalins, les sels d'ammonium, les sels d'amine ou les sels d'amino-alcool des composés suivants :

- les alcoylsulfates, alcoyléther sulfates, alcoylamides sulfates et éthers sulfates, alcoylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates,

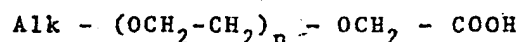
- les alcoylsulfonates, alcoyl amides sulfonates, alcoyl-arylsulfonates, Δ -oléfines sulfonates, paraffines sulfonates,
- les alcoylsulfosuccinates, alcoyléthersulfosuccinates, alcoylamides sulfosuccinates,
- les alcoylsulfosuccinamates,
- les alcoylsulfoacétates, les alcoylpolyglycérol carboxylates,
- les alcoylphosphate/alcoylétherphosphates,
- les alcoylsarcosinates, alcoylpolypeptidates, alcoyl-amidopolypeptidates, alcoyliséthionates, alcoyltaurates.

Le radical alcoyle dans tous ces composés désigne généralement une chaîne de 12 à 18 atomes de carbone.

D'autres agents tensio-actifs anioniques sont constitués par les sels d'acides gras tels que l'acide oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée et notamment les sels d'amines tel que les stéarates d'amines.

On peut également citer :

- les acyl lactylates dont le radical alcyle comprend de 8 à 20 atomes de carbone,
- les acides carboxyliques d'éthers polyglycoliques répondant à la formule :



sous forme de bases ou de sels où le substituant Alk correspond à une chaîne linéaire ayant de 12 à 18 atomes de carbone et où n est un nombre entier compris entre 5 et 15.

Parmi les tensio-actifs non ioniques qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange, on peut citer en particulier : les alcools, les alcoylphénols et acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés à chaîne grasse comportant 8 à 18 atomes de carbone. On peut également citer des copolymères d'oxydes d'éthylène et de propylène, des condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras, des amides gras polyéthoxylés, des amines grasses polyéthoxylées, des éthanolamides, des esters d'acides gras de glycol, des

esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ou non, des esters d'acides gras du saccharose, des esters d'acides gras des polyéthylèneglycols, des triesters phosphoriques, des esters d'acides gras de dérivés de glucose.

D'autres composés entrant dans cette classe sont : les produits de condensation d'un monoalcool, d'un α -diol, d'un alcoylphénol, d'un amide ou d'un diglycolamide avec le glycidol tel que :

$$R_4 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_p - \text{H}$$
dans laquelle R_4 désigne un radical aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique ayant de préférence entre 7 et 21 atomes de carbone et leurs mélanges, les chaînes aliphatiques pouvant comporter des groupements éther, thioéther ou hydroxyméthylène et où p est compris entre 1 et 10 inclus, tels que décrit dans le brevet français 2.091.516.

Des composés répondant à la formule :

$$R_5\text{O} \text{ [C}_2\text{H}_3\text{O} - (\text{CH}_2\text{OH}) - \text{I}_q - \text{H}$$
dans laquelle R_5 désigne un radical alcoyle, alcényle ou alcoylaryle et q est une valeur statistique comprise entre 1 et 10 inclus tels que décrits dans le brevet français 1.477.048.

Des composés répondant à la formule :

$$R_6 \text{ CONH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \text{ O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 \text{ CHOH} - \text{CH}_2 - \text{O})_r - \text{H}$$
dans laquelle R_6 désigne un radical ou un mélange de radicaux aliphatiques linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés pouvant comporter éventuellement un ou plusieurs groupement hydroxyle, ayant entre 8 à 30 atomes de carbone, d'origine naturelle ou synthétique, r représente un nombre entier ou décimal de 1 à 5 et désigne le degré de condensation moyen, tels que décrits dans le brevet français 2 328.763.

Les émulsions non ioniques sont constituées principalement d'un mélange d'huile et/ou d'alcool gras, ou bien d'alcools polyéthoxylés ou polyglycérolés tels que des alcools stéarylique ou cétylestéarylique polyéthoxylés.

Les émulsions anioniques sont constituées préférentiellement à partir de stéarates d'amines.

Les compositions peuvent contenir en plus des composants mentionnés ci-dessus des ingrédients classiquement utilisés notamment dans les compositions de maquillage et choisies parmi les huiles, les silicones les épaississants, les adoucissants les produits anti-solaires, les parfums, les conservateurs, les séquestrants, les polymères non ioniques ainsi que des agents alcalinisants ou acidifiants habituellement utilisés dans le domaine cosmétique suivant l'application envisagée.

Les épaississants utilisables peuvent être l'alginate de sodium ou la gomme arabique ou les dérivés cellulosiques tels que la méthylcellulose, l'hydroxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose. On peut également obtenir un épaississement des compositions par mélange de polyéthylèneglycol et de stéarate ou de distéarate de polyéthylèneglycol ou par un mélange d'esters phosphoriques et d'amides gras.

Les huiles sont choisies parmi les huiles végétales ou minérales et notamment parmi l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine.

Les compositions particulièrement préférées sont celles comprenant à titre de polymère cationique, les polymères dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires et les polyaminopolyamides éventuellement réticulés définis ci-dessus.

Les polymères anioniques préférés sont choisis notamment parmi les polymères ou copolymères d'acides acrylique ou méthacrylique tels que ceux vendus sous la dénomination Versicol, Vinapol 1640, Darvan N° 7, les carboxyméthylcelluloses, les gomme de Guar modifiées notamment carboxyméthylées, les gommes de xanthane telles que celles vendues sous la dénomination de Keltroll.

Selon une réalisation préférentielle de l'invention on utilise avec les polymères cationiques et anioniques préférés mentionnés ci-dessus, les cires animales, végétales, microcristallines ou synthétiques.

Les compositions conformes à l'invention sont particulièrement appropriées pour être utilisées comme mascara se présentant sous forme solide ou pâteuse anhydre ou d'émulsions huile dans eau ou eau dans huile.

De telles compositions contiennent en plus des cires, du polymère cationique et du polymère anionique, des agents épaississants et des pigments permettant d'obtenir la coloration souhaitée

Ces mascaras permettent en particulier d'allonger les cils. Les mascaras particulièrement préférés sont des compositions contenant en association des polymères dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire et un polyméthacrylate de sodium tel que celui vendu sous la dénomination DARVAN n° 7.

Une autre application de l'invention est l'utilisation des compositions comme fard à paupières. Ces compositions se présentent de préférence sous forme d'émulsions eau dans huile ou huile dans eau et contiennent les cires, un polymère cationique et un polymère anionique, des pigments et un agent de surface anionique ou non ionique.

Les compositions peuvent enfin être utilisées comme rouge à lèvres, comme fard à joues, comme crème pour le visage notamment comme des produits raffermissant la peau et diminuant les ridules avec un effet tenseur.

De telles compositions contiennent en plus des cires, du polymère anionique et du polymère cationique, des huiles, des agents de surface.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On prépare la composition suivante :

Stéarate de triéthanolamine	30,00 g
Cire microcristalline (Pf. 89°C)	20,00 g
Cire d'abeille (Pf. 61-65°C)	5,00 g
Cire de Carnauba (Pf. 83-86°C)	10,00 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,15 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,15 g
Gomme arabique	4,70 g
Darvan 7	1,00 g
Polymère JR 400	1,00 g
Oxyde de fer rouge	5,00 g
Oxyde de fer noir	<u>5,00 g</u>
	82,00 g

Pour préparer la composition on fait fondre les différents constituants à 90°C et on mélange.

Cette composition se présente sous forme d'un pain utilisé comme mascara.

Les cils maquillés grâce à cette composition sont rallongés de façon notable.

EXEMPLE 2

On prépare la composition suivante :

Cire de Carnauba (Pf. 83-86°C)	15,00 g
Cire de Candelilla (Pf. 66-71°C)	7,00 g
Stéarate de triéthanolamine	10,00 g
Darvan 7	1,00 g
Polymère JR 400	1,00 g
Hydroxyéthyl cellulose	0,20 g
Polysulfure d'aminosilicate	4,00 g
Oxyde de fer noir	5,00 g
Imidazolidinyl urée	0,30 g
Eau permutée	qsp 100 g

Cette composition utilisée comme mascara automatique est obtenue en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments et en ajoutant sous agitation vive les émulsifiants et les

autres composants hydrosolubles. Appliquée sur les cils, on observe un allongement de ceux-ci.

EXEMPLE 3

On prépare la composition suivante :

Ester d'acide gras et de sorbitan	4,00 g
Cire microcristalline (Pf. 89°C)	5,00 g
Cire d'abeille (Pf. 61-65°C)	2,00 g
Huile de paraffine	8,00 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,30 g
Mica titane	10,00 g
Poudre de polyéthylène	5,00 g
Vinapol 1640	0,50 g
Polymère A [®]	0,50 g
Eau permutée	qsp 100 g

On prépare une émulsion eau dans huile avec les éléments mentionnés ci-dessus en chauffant vers 90°C les corps gras et l'émulsifiant et en ajoutant sous vive agitation l'eau et les autres composants.

Ce produit est utilisé comme fard à paupières.

EXEMPLE 4

On prépare la composition suivante :

Palmitate d'isopropyle	22,00 g
Huile de paraffine	26,00 g
Huile d'amande douce	0,50 g
Ozokérite (Pf. 73-74°C)	2,00 g
Alcool de lanoline	6,50 g
Huile de silicone	2,00 g
Lanolate de magnésium	2,90 g
Polyvinyl sulfonate de sodium	0,5 g
Polymère cationique JR 400	0,8 g
Conservateurs	qs
Parfum	qs
Eau déminéralisée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'émulsion est utilisée comme crème raffermissante pour le visage.

EXEMPLE 5

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Acide stéarique	3 g
Cire microcristalline (P.F. 89°C)	1 g
Huile de palme hydrogénée	2 g
Triéthanolamine	1,2 g
Polyéthylène glycol 1500	15 g
Silicate de magnésium	0,6 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Polysulfure d'alumino silicate	2 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica titane	15 g
Darvan 7	0,5 g
LAB 358	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition se présente sous forme d'une émulsion et elle est utilisée comme fard à paupières.

EXEMPLE 6

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Candellila (P.F. 66/71°C)	5 g
Cire microcristalline (P.F. 89°C)	10 g
Cire d'abeille (P.F. 61/65°C)	10 g
Stéarate d'A.M.P.	10 g
Hydroxy propyl cellulose	0,8 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	5 g
Darvan 7	0,2 g
Hercofloc 812	0,2 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition se présente sous la forme d'une émulsion huile dans eau. Elle est utilisée comme mascara automatique.

EXEMPLE 7

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Candellila (P.F. 66/71°C)	14 g
Ozokérite (P.F. 73/74°C)	3 g
Résine P 8011	1 g
Résine P 27 24	1 g
Talc	3 g
Bentonite modifiée organiquement	2 g
Propylène carbonate	0,5 g
Oxyde de fer noir	5 g
Polysulfure d'alumino-silicate	2 g
Butyl hydroxy toluène	0,030 g
Gantrez ES 425	0,5 g
Dow Corning 929	0,5 g
Isoparaffine	qsp 100 g

Pour la préparation on disperse la bentonite dans le mélange d'isoparaffine et de propylène carbonate; on obtient un gel auquel on ajoute, en chauffant modérément, et sous agitation les autres constituants.

Cette composition est utilisée comme un mascara résistant à l'eau.

EXEMPLE 8

On prépare la composition suivante en mélangeant les différents constituants par chauffage à 50-60°C :

Trilaurate de glycérol	15 g
Suif hydrogéné	5 g
Cire de lanoline	6 g
Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	15 g
Talc	10 g
Butyl hydroxytoluène	0,05 g

Polysulfure d'alumino silicate	3 g
Dioxyde de titane	5 g
Mica titane	15 g
Gantrez ES 425	0,5 g
Gafquat 755	0,5 g
Isoparaffine	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme fard à paupières résistant à l'eau.

EXEMPLE 9

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Acide stéarique	1 g
Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	1 g
Huile de ricin hydrogénée	3 g
Triéthanolamine	0,4 g
Méthyl hydroxypropyl cellulose	2,5 g
Polyéthylène glycol 1500	12 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate d'éthyle	0,1 g
Silicate de magnésium	0,5 g
Dioxyde de titane	10 g
Polysulfure d'alumino silicate	2 g
Oxyde de fer noir	2 g
Hercofloc 1018	0,1 g
Merquat 550	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme eye-liner.

EXEMPLE 10

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire microcristalline (PF 89°C)	1 g
Paraffine (PF 60°C)	5 g
Isostéarate de glycérol (autoémulsionnable)	4 g
Huile de vaseline	20 g
Myristate d'isopropyle	5 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,15 g
Oxyde de fer brun	1 g
DC. Red 7	0,2 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica titane	10 g
Darvan 2	0,5 g
Luviquat FC 905	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme fard à joues.

EXEMPLE 11

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Huile de paraffine	17 g
Cire microcristalline (PF 89°C)	3 g
Glycérides d'acide gras saturée	5 g
Lanolate de magnésium	4 g
Lanoline hydrogénée	3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 g
Oxyde de fer	2,5 g
Dioxyde de titane	5 g
Carboset 525	0,5 g
Polyéthylèneimine	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous la forme d'une émulsion eau dans huile est utilisée comme fard à joues.

EXEMPLE 12

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Acide stéarique	10 g
Cire de Candellila (PF 66/71°C)	3 g
Cire d'abeille (PF 61/65°C)	5 g
Cire microcristalline (PF 89°C)	10 g
Triéthanolamine	3 g
Gomme de Guar	3 g
Méthyl cellulose	0,2 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	6 g
Flexan 130	0,5 g
Polymère dénommé AZA	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous la forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme un mascara automatique.

EXEMPLE 13

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Ester de glycérol et d'acide gras	6 g
Ester polyoxyéthyléné d'acide gras	3 g
Cire de Montan (PF 85°C)	3 g
Cire de Candellila (PF 66/71°C)	3 g
Cire microcristalline (PF 89°C)	12 g
Gomme de Caroube	5 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,1 g
Parahydroxybenzoate d'éthyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	4 g
Polysulfure d'alumino silicate	3 g

Jaguar C 13S	0,5 g
Darvan 1	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion huile dans eau est utilisée comme mascara automatique.

EXEMPLE 14

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Carnauba (P.F. 83/85°C)	10 g
Cérésine (P.F. 70/73°C)	9 g
Stéarate de triéthanolamine	12 g
Hydroxy éthyl cellulose	2 g
Oxyde de fer noir	10 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 g
Mercuriothiolate sodique	0,002 g
Amersette TM	0,5 g
Darvan 7	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme mascara automatique.

EXEMPLE 15

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	10 g
Cérésine (P.F. 70/73°C)	9 g
Stéarate de triéthanolamine	12 g
Hydroxyéthyl cellulose	2 g
Oxyde de fer noir	10 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,3 g
Mercuriothiolate sodique	0,002 g
Amersette TM	0,5 g
JR 400	0,5 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme mascara automatique.

EXEMPLE 16

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Huile de vaseline	20 g
Myristate d'alkyle	6 g
Cire d'abeille (P.F. 61/65°C)	10 g
Borate de sodium	1 g
Parahydroxybenzoate de propyle	0,15 g
Imidazolidine urée	0,30 g
Oxydes de fer	5 g
Dioxyde de titane	5 g
Darvan 7	0,2 g
Lexein CP 125	1 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition est utilisée comme produit anticernes.

EXEMPLE 17

On prépare la composition suivante en faisant fondre les différents constituants à 50-60°C et l'on agite pour homogénéiser

Cire de Carnauba (PF 83/86°C)	17 g
Ozokérite (PF 73/74°C)	16 g
Lanoline	24 g
Huile de paraffine	24 g
Gantrez ES 425 (GAF)	0,5 g
Dow Corning 929	0,5 g
Isoparaffine	5 g
Pigments autorisés	8 g
Dioxyde de titane	4 g
Parfum	1 g

Cette composition est utilisée sous la forme d'un bâton de rouge à lèvres.

EXEMPLE 18

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Ester de sorbitan et d'acide gras	4 g
Myristate d'alkyle	10 g
Myristate d'isopropyle	10 g
Ozokérite (P.F. 73/74°C)	4 g
Cire de Carnauba (P.F. 83/86°C)	1 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica titane	10 g
Resyn 28.29.30	0,5g
Cartarétine F4	0,5g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion eau dans huile est utilisée comme fard à paupières.

EXEMPLE 19

On prépare la composition suivante en chauffant à 90°C les corps gras avec les pigments, puis on ajoute sous agitation vive les émulsifiants et les autres composants hydrosolubles :

Ester de sorbitan et d'acide gras	4 g
Cire microcristalline (P.F. 89°C)	5 g
Ozokérite (P.F. 73/74°C)	2 g
Myristate d'alkyle	5 g
Huile de paraffine	20 g
Imidazolidinyl urée	0,3 g
Parahydroxybenzoate de méthyle	0,1 g
Oxyde de fer noir	0,2 g
Oxyde de fer brun	0,5 g
Oxyde de fer jaune	1 g
Dioxyde de titane	3 g
Mica-titane	5 g
Poudre de polyéthylène	5 g
Cyanamer A 370	0,5 g
Delsette 101	1 g
Eau permutée stérile	qsp 100 g

Cette composition qui se présente sous forme d'une émulsion eau dans huile est utilisée comme produit anticernes.

Les dénominations qui sont utilisées dans les exemples qui p
dent désignent les produits suivants :

- * Polymère A : Polycondensat d'acide adipique et de di-
éthylène triamine en quantités équimolaires,
réticulé par l'épichlorhydrique à raison de
11 moles d'épichlorhydrine pour 100 groupe-
ments amine du polyaminopolyamide.
- DARVAN 7 : est un polyméthacrylate de sodium vendu par la
Société VANDERBILT.
- LAB 358 : est un éther d'amidon cationique vendu par la
Société ROQUETTE.
- HERCOFLOC 812 ou
encore dénommé
QUATERNIUM 39 d'après le dictionnaire CTFA est un copoly-
mère d'acrylamide et de méthosulfate de -
méthacryloyloxyéthyl triméthyl ammonium.
- RESINE P 8011 : est un laurate de polyvinyle.
- RESINE P 27 24 : est un bipolymère acétate de vinyle/stéarate
d'allyle.
- GANTREZ ES 425 : est le monobutyl ester de poly(méthyl vinylét
acide maléique) vendu par la Société GAF.
- DOW CORNING 929 : est un polymère cationique siliconé.
- GAFQUAT 755 : est un copolymère de polyvinylpyrrolidone
quaternaire ayant un poids moléculaire d'en-
viron 1.000.000, vendu par la Société GAF.
- HERCOFLOC 1018 : est un copolymère d'acide acrylique et
d'acrylamide vendu par la Société HERCULES.
- MERQUAT 550 : est un copolymère de diméthylallylammonium
et d'acrylamide ayant un poids moléculaire
supérieur à 500.000 vendu par la Société
MERCK.
- DARVAN 2 : est un sel de métaux alcalins ou alcalino-
terreux d'acide sulfonique dérivant de la
lignine vendu par la Société VANDERBILT.

- LUVIQUAT FC 905 : est un copolymère de vinylpyrrolidone/vinylimidazol quaternisé vendu par la Société BASF.
- CARBOSET 525 : est un copolymère acide acrylique/acrylate vendu par la Société GOODRICH.
- FLEXAN 130 : est un sel de sodium de polystyrène sulfonate ayant un poids moléculaire de l'ordre de 100.000 vendu par la Société National Starch.
- Polymère AZA : est un polycondensat cationique de pipérazine/diglycolamine/épichlorhydrine dans les proportions molaires de 4/1/5 décrit dans l'exemple 2 du brevet français n° 2.280.361.
- JAGUAR C 13S : dérivé de gomme de guar quaternisé vendu par la Société CELANESE.
- DARVAN 1 : est un polymère contenant des motifs acide alkylé naphtalène sulfoné vendu par la Société VANDERBILT.
- AMERSETTE TM : est une résine amphotère de méthacrylate avec une structure de type bêtaïne vendu par la Société AMERCHOL.
- LEXEIN CP 125 : est un mélange de protéines et de polypeptides d'origine animale et végétale quaternisée par une amine grasse tertiaire vendue par la Société INOLEX.
- RESYN 28.29.30 : est un terpolymère d'acétate de vinyle acide crotonique/néodécanoate de vinyle vendu par la Société NATIONAL STARCH.
- CARTARETINE F4 : est un copolymère acide adipique/diméthylamino-hydroxypropyldiéthylène triaminé vendu par la Société SANDOZ.
- CYANAMER A 370 : est un polyacrylamide modifié ayant un poids moléculaire d'environ 200.000 et une viscosité spécifique de $3,7 \pm 0,5$ vendu par la Société AMERICAN CYANAMID.
- DELSETTE 101 : est un copolymère acide adipique/époxypropyl diéthylène triamine vendu par la Société HERCULES.

REVENDEICATIONS

1. Composition destinée à être utilisée en cosmétique, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins une cire ayant un point de fusion compris entre 60 et 110°C, au moins un polymère cationique ayant un poids moléculaire compris entre 1000 et 3.000.000, au moins un polymère anionique et des ingrédients habituellement utilisés en cosmétique.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la cire est choisie parmi les cires végétales, animales, minérales ou synthétiques ayant une pénétration à l'aiguille à 25°C comprise entre 3 et 40 telle que mesurée selon la norme américaine ASTM D5 ou selon la norme NFT 004 et est solide et rigide à une température inférieure à 50°C.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la cire est présente dans des proportions comprises entre 2 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un pigment minéral, organique ou nacré.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que le pigment est présent dans des proportions de 3 à 20% par rapport au poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que les polymères cationique ou anionique sont présents dans des proportions de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

7. Composition selon les revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que le polymère cationique a un poids moléculaire compris entre 1000 et 3.000.000 et est choisi parmi les polymères de type polyamine, polyaminopolyamide ou polyammonium quaternaire, le groupement amine ou ammonium faisant partie de la chaîne polymère ou étant relié à celle-ci.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que les polymères cationiques sont choisis parmi :

- 1) les copolymères vinyl-pyrrolidone-acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle, quaternisés ou non,
- 2) les dérivés d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaires, et les dérivés quaternaires de cellulose,
- 3) les polysaccharides cationiques,
- 4) les polymères cationiques choisis parmi les polymères contenant des motifs de formule $-A-Z-A-Z-$ (I) dans laquelle A désigne un radical comportant deux fonctions amine et de préférence pipérazinyle et Z désigne le symbole B ou B'; B et B' identiques ou différents désignant un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les polymères de formule : $-A-Z_1-A-Z_1-$ (II) dans laquelle A a la même signification que ci-dessus et Z₁ désigne le symbole B₁ ou B'₁ et signifie au moins une fois B'₁, B₁ étant un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, B'₁ est un radical alkylène linéaire ou ramifié non substitué ou substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et interrompu par un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle éventuellement interrompue par un atome d'oxygène et comportant éventuellement une ou plusieurs fonctions hydroxyle;

les sels d'ammonium quaternaires et les produits d'oxydation des polymères de formule (I) et (II)

- 5) des polyamino polyamides,
- 6) des polyamino polyamides réticulés choisis parmi :
 - a) les polyamino polyamides réticulés éventuellement alcoylés, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide préparé par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine, avec un agent réticulant choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les anhydrides non saturés, les

dérivés bis-insaturés, le réticulant étant utilisé dans des proportions comprises entre 0,025 et 0,35 mole par groupement amine du polyaminopolyamide;

b) les polyamino polyamides réticulés solubles dans l'eau, obtenus par réticulation d'un polyamino polyamide susdéfini avec un agent réticulant choisi parmi :

I - les bishalohydrines, les bis-azétidinium, les bis-haloac diamines, les bis-halogénures d'alcoyle,

II - les oligomères obtenus par réaction d'un composé du groupe I ou des épihalohydrines, des diépoxydes, des dérivés bis-insaturés, avec un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis de ces composés,

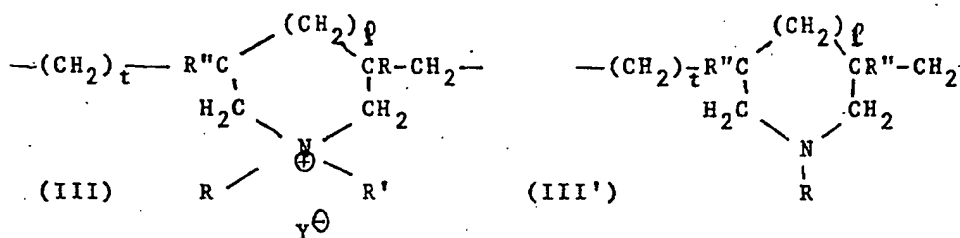
III - le produit de quaternisation d'un composé du groupe I et des oligomères du groupe II comportant des groupements amines tertiaires alcoylables totalement ou partiellement avec un agent alcoylant,

la réticulation étant réalisée au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyamino polyamide,

c) les dérivés de polyamino polyamides résultant de la condensation d'une polyalcoylène polyamine avec un acide polycarboxylique suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels,

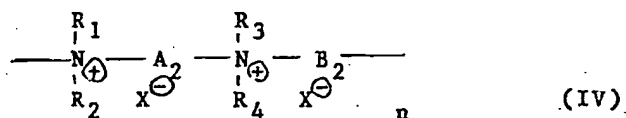
7) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amines primaires et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique, et des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant 3 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire entre la polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminopolyamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminopolyamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1.

8) Les cyclopolymères comportant comme constituant principal de la chaîne, des unités répondant à la formule (III) ou (III')

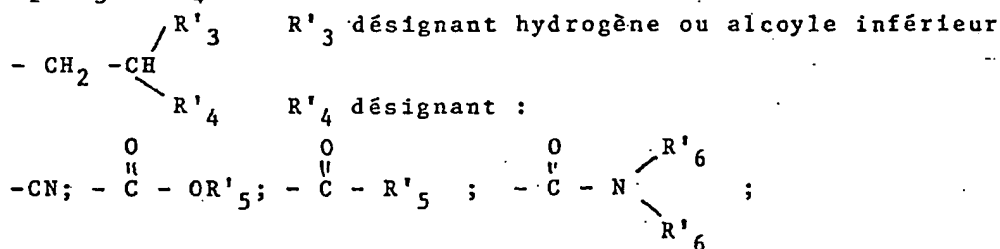


dans laquelle p et t sont égaux à 0 ou 1 et $p + t = 1$, R'' désigne hydrogène ou méthyle, R et R' désignent indépendamment l'un de l'autre, un groupement alcoyle ayant 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalcoyle dans lequel le groupement alcoyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalcoyle inférieur et où R et R' peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés des groupements hétérocycliques tels que pipéridinyle ou morpholinyle, ainsi que les copolymères comportant des unités de formule (III) ou (III') et des unités dérivées d'acrylamide ou de diacétone acrylamide, Y^- est un anion, tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate.

9) Les polyammonium quaternaires de formule :

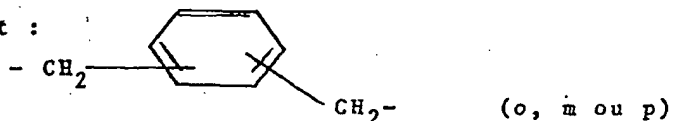


où R_1 et R_2 , R_3 et R_4 , égaux ou différents représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques ou arylaliphatiques contenant au maximum 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyaliphatiques inférieurs, ou bien R_1 et R_2 et R_3 et R_4 , ensemble ou séparément constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont attachés, des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote, ou bien R_1 , R_2 , R_3 et R_4 représentent un groupement :

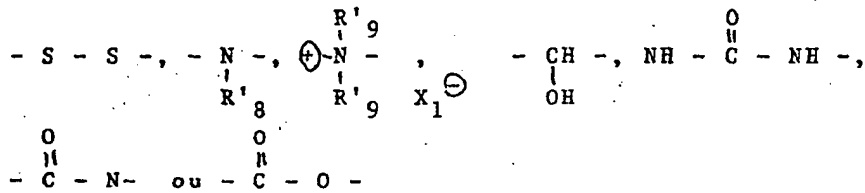




R'_5 désignant alcoyle inférieur, R'_6 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur R'_7 désignant alcoylène, D désignant un groupement ammonium quaternaire - A_2 et B_2 peuvent représenter des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone, pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés et pouvant contenir, intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques tels que le groupement :



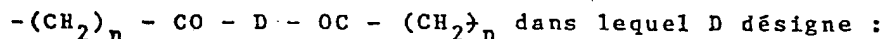
un ou plusieurs groupements $-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}_1-(\text{CH}_2)_n-$ avec Y_1 désignant O, S, SO, SO_2 .



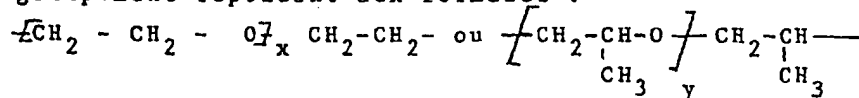
avec X_1^\ominus désignant un anion dérivé d'un acide minéral ou organique, n étant 2 ou 3,

R'_8 désignant hydrogène ou alcoyle inférieur, R'_9 désignant alcoyle inférieur ou bien A_2 et R_1 et R_3 forment avec les deux atomes auxquels ils sont rattachés, un cycle pipérazinique; En outre, si A_2 désigne un radical alcoylène ou hydroxyalcoylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé,

B_2 peut également désigner un groupement :



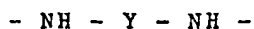
a) un reste de glycol de formule $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant aux formules :



où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen;

b) un reste de diamine bis-secondaire tel qu'un dérivé de la pipérazine

c) un reste de diamine bis-primaire de formule :



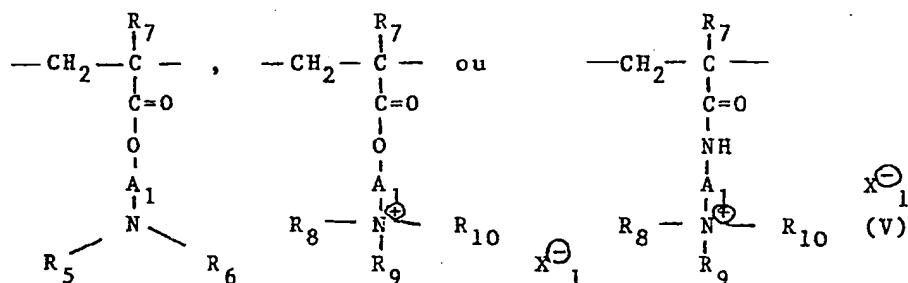
où Y désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou le radical bivalent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$,

d) un groupement uréylène de formule $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$;

n est tel que la masse moléculaire soit généralement comprise entre 1.000 et 100.000.

X^\ominus désigne un anion.

10) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'acides acrylique ou méthacrylique et comportant au moins un motif :



dans lequel R_7 est H ou CH_3 ; A_1 est un groupe alcoyle linéaire ou ramifié de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe hydroxy-alcoyle de 1 à 4 atomes de carbone; R_8 , R_9 , R_{10} identiques ou différents désignent un groupe alcoyle, ayant 1 à 18 atomes de carbone ou un groupement benzyle; R_5 , R_6 désignent H, alcoyle ayant 1 à 6 atomes de carbone; X_1^\ominus désigne un anion méthosulfate ou halogénure.

11) Les copolymères quaternaires de vinylpyrrolidone-vinylimidazole,

12) Les polyalkylène imines

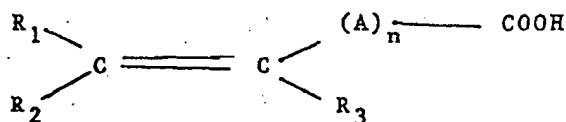
13) les polymères contenant dans la chaîne des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium,

- 14) les condensats de polyamines et d'épichlorhydrine,
- 15) les polyuréylènes quaternaires,
- 16) les dérivés de la chitine,
- 17) les protéines et polypeptides d'origines animale ou végétale cationisés par une amine grasse tertiaire,
- 18) les polymères cationiques siliconés,
- 19) les dérivés d'amidon ou d'éthers d'amidon cationisés.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que les polymères anioniques sont choisis parmi les polymères comportant un ou plusieurs groupements carboxylique, sulfonique ou phosphorique et ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 3.000.000.

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que

- les polymères à groupement carboxylique sont dérivés des mono ou diacides carboxyliques insaturés représentés par la formule :



dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10, A désigne un groupement méthylène éventuellement relié à l'atome de carbone du groupement insaturé ou au groupement méthylène voisin lorsque n est supérieur à 1 par l'intermédiaire d'un hétéro-atome tel que oxygène, soufre, R₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupement phényle, benzyle, R₂ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, carboxyle, R₃ désigne un atome d'hydrogène, un groupement alcoyle inférieur, -CH₂-COOH, phényle, benzyle,

- les polymères à groupement sulfonique sont choisis parmi :
 - les sels d'acide polystyrène sulfonique
 - les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux des acides sulfoniques dérivant de la lignine

- les polymères contenant des motifs alkylnaphtalène-sulfonique salifié
- les polymères à motifs vinylsulfonique,
- les polysaccharides d'origine naturelle ou synthétique, animale ou végétale et comportant des groupements choisis parmi les groupements carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphate.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que les cires sont choisies parmi les cires d'abeilles ou les cires d'insectes de Chine pour les cires animales, les cires de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricury, de fibres de liège, de canne à sucre ou du Japon pour les cires végétales, les ozokérites, la cire de montan, les cires microcristallines, les paraffines pour les cires minérales.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que l'on utilise à la place du polymère cationique un polymère amphotère avec le polymère anionique.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que l'on utilise à la place du polymère anionique, un polymère amphotère avec le polymère cationique.

14. Composition selon les revendications 12 ou 13, caractérisée par le fait que les polymères amphotères sont constitués de motifs A et B répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où A désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et B désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxylique ou sulfonique ou bien A et B peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaine, A et B peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amines secondaires, tertiaires ou quaternaires dans laquelle au moins l'un des groupements amines porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné

ou bien A et B font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α, β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxylique a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amines primaires ou secondaires.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un agent tensio-actif choisi parmi les tensio-actifs anioniques, non ioniques ou amphotères.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les tensio-actifs sont présents dans des proportions comprises entre 3 et 30% en poids.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique et choisis parmi les parfums, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents épaississants, les agents adoucissants, des polymères non ioniques, des huiles, des silicones, des produits anti-solaires, des agents acidifiants ou alcalinisants suivant l'application envisagée.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée par le fait que la composition se présente sous forme solide ou pâteuse anhydre, d'émulsions huile dans eau ou eau dans huile.

19. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, comme mascara, fard à joues ou à paupières, rouge à lèvres ou crème de raffermissement pour la peau.

20. Composition destinée à être utilisée comme mascara, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins comme polymère cationique un dérivé d'éther de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire et comme polymère anionique un polyméthacrylate de sodium et au moins une cire tel que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, des pigments et des agents épaississants.